ner,
uch
nie

Buchner

Chem.
50 g

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Lehrbuch der Chemie

mit besonderer Berücksichtigung

des für das Leben Wissenswerten

für Gebildete aller Stände

hauptsächlich aber

für Schulen (besonders Real-Gewerbe-Industrieschulen und Gymnasien u. a.), Lehrer, Gewerbetreibende, Industrielle, Techniker, Kaufleute, Drogisten u. s. w.

Bearbeitet

von

Georg Buchner,

selbständiger öffentlicher Chemiker,

Leiter des chemisch-technischen Untersuchungs-Laboratoriums München, von Karl Buchner & Sohn.

I. Teil:

Chemie der Nichtmetalle (Metalloïde) und Metalle (Anorganische Chemie).

Mit vielen Abbildungen

Regensburg.

Nationale Verlagsanstalt (früher G. J. Manz).

1897.

Alle Rechte vorbehalten.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Vorwort.

In unserem Jahrhundert haben die Naturwissenschaften eine ungeahnte Entwicklung erfahren und dadurch das ganze Geistes- und Kulturleben der Menschen auf das günstigste beeinflusst. Grossen Anteil daran hat die Chemie, derjenige Teil der Naturwissenschaften, welcher sich mit der Erforschung der Zusammensetzung und der stofflichen Veränderungen der Körper befasst. Die Chemie hat uns nicht nur mit einer Menge neuer Begriffe und Vorstellungen über die Körperwelt und deren Leben, d. h. deren fortwährende Veränderungen ausgestattet, sondern hat auch das materielle Wohlergehen der Menschen gefördert. Die Chemie verschafft uns Einblicke in das Leben der Natur, in deren Arbeitsart und Gesetze, mit denen unser Leben auf das innigste verknüpft ist; sie giebt uns Aufschlüsse über die Vorgänge des Lebens der Pflanzen und Tiere, sie belehrt uns über die Bedingungen der Gesundheit und über Ursachen der Krankheiten, sie lehrt uns Körper erkennen und unterscheiden, Schädlichkeiten nachweisen, sie hilft uns die Schätze der Erde dienstbar zu machen, Arzneimittel, Hilfsstoffe für das Leben im allgemeinen, für die Industrie, Künste und Gewerbe zu bereiten, Handelsprodukte auf ihren Wert zu prüfen u. s. w. Es sei hier nur auf den grossen Einfluss hingewiesen, welchen die Chemie z. B. auf die Metallindustrie, insbesonders Eisen- und Stahlindustrie, das Bauhandwerk (Cement, künstliche Steine u. dgl.), auf die Nahrungmittelindustrie (Konservierungsmethoden), die Industrie der Glas-, Porzellan- und Thonwaren, auf die Textilindustrie, die Färberei, die Gährungsgewerbe, auf die vervielfältigenden Künste, wie die Photographie u. s. w. ausgeübt hat. Es ist daraus der grosse wirtschaftliche Wert chemischer Arbeit zu ersehen, welcher nicht allein in der Begründung und Führung rein chemischer Betriebe (in Deutschland allein wurden im Jahre 1890 für ungefähr

*

600'000,000 Mark chemische Produkte erzeugt), sondern hauptsächlich auch in der Förderung der meisten Gebiete menschlicher Thätigkeit zu suchen ist.

Chemische Kenntnisse sind heutzutage unerlässlich für das Leben jedes einzelnen geworden. Nicht nur, dass uns die Chemie hilft, den Kampf um das Dasein erfolgreich zu bestehen, indem sie uns mit Hilfsstoffen aller Art ausrüstet und überall rationelle Arbeit ermöglicht; sondern sie ist auch zugleich eines der förderlichsten Mittel zur Geistesbildung des Volkes, da insbesondere die strenge Rechenschaft über Ursache und Wirkung, einer seichten und vorurteilsvollen Betrachtung und Anschauung aller Dinge entgegenwirkt und das Streben nach Wahrheit und Erkenntnis anspornt.

Wenn man einsehen lernt, dass in der Natur alles nach festen Gesetzen in fortwährender Arbeit und steter Entwicklung sich vollzieht und ordnet, wird man begreifen, dass im beständigen, unermüdlichen Lernen und Fortschreiten, in der Erkenntnis der reinste Genuss, und in der beständigen Entwicklung das höchste Glück und wahre Befriedigung zu suchen ist.

In diesem Sinne, für das Volk, für Lehrer, Schulen, zum Selbststudium für Gewerbetreibende und Industrielle, Techniker, Kaufleute, Drogisten, ist das Buch verfasst und schliesst sich in diesem Sinne und der Absicht, durch Verbreitung chemischer Kenntnisse zu nützen, dem früher bestens bekannten Lehrbuch der technischen Chemie von Dr. A. E. Fürnrohr (4. Auflage von Fr. Reindl) aus dem Verlage von G. J. Manz-Regensburg an.

Die Gewinnung und industrielle Herstellung der verschiedenen Produkte konnte, dem engen Rahmen entsprechend, nur in Kürze behandelt werden. Dagegen habe ich Hauptwert gelegt auf die Angabe der Eigenschaften und Verwendungsart der verschiedenen Körper, deren Bedeutung für die Lebens- und Naturvorgänge und das Leben überhaupt. Das Wichtigste habe ich, soweit als es mir zweckdienlich schien, ausführlicher, das weniger Wichtige so kurz als möglich behandelt. Der Verlagsbuchhandlung spreche ich für das mir bewiesene, dem Werkchen in jeder Beziehung förderliche Entgegenkommen, meinen besten Dank aus.

München, im Herbst 1896.

Georg Buchner.

Einführung.

Die Chemie ist der Teil der Naturwissenschaften, welcher sich mit der Erforschung der Zusammensetzung der Körper und der stofflichen Veränderungen derselben befasst. Fragen wir nach den Bestandteilen des Wassers, der Luft, des Holzes u. s. w. oder fragen wir nach den Veränderungen, welche das Holz bei der Verbrennung und die Luft dabei erleiden, so giebt uns die Chemie hierüber Aufschluss. Alle Energie, deren sich die Industrie für die mannigfachsten Zwecke bedient, stammt aus chemischen Prozessen, der Verbrennung der Brennmaterialien. Auch jeder Schritt, den wir thun, jedes Wort, das wir sprechen, jeder Gedanke, den wir denken, führt auf chemische Prozesse und Energiequellen zurück; Tiere und Pflanzen sind in ihrer Existenz in erster Linie auf chemische Energie und ihre Gesetze gegründet. Wenn wir z. B. 1 Kilo Kohle kaufen, so kaufen wir eigentlich chemische Energie dem Gewichte nach, welche beim Verbrennungsprozess in Wärme umgewandelt wird.

Vergegenwärtigen wir uns kurz die Entwicklungsgeschichte der Chemie. Von frühester Zeit an suchten die Menschen, teils aus Naturnotwendigkeit, teils infolge des angeborenen Forschungstriebes sich Rechenschaft über die Körperwelt und deren Veränderungen zu geben. Sie mussten die Eigenschaften der sie umgebenden Körper kennen lernen, um dieselben für ihre Zwecke verwerten und sich Hilfsmittel aller Art verschaffen zu können. Im Altertum haben sich die Ägypter, bei denen der Bergbau und die Metallgewinnung in Blüte stand, zuerst eigentliche chemische*) Kenntnisse erworben und gesammelt (Kunstgeheimnisse der ägyptischen Gold- und Silberschmiede u. a.). Bei den Griechen und Römern beschränkte sich die Naturforschung mehr auf die Beobachtung ohne experimentelle Arbeiten.

Mit bedeutend vermehrtem Inhalte finden wir chemische Kenntnisse dann bei den Arabern, welche Ägypten eroberten, (der Name Alchemie stammt von den Arabern; Al ist ein arabischer Artikel), und, von diesen erworben, bei den Spaniern.

*) Der Name Chemie stammt von „Kemi“ einem einheimischen Namen für Ägypten, das schwarze Land oder die schwarze Erde, also die Kunst des Landes Ägypten, die ägyptische Kunst oder auch die Schwarzkunst.

Von hier aus fand chemisches Wissen überall hin Verbreitung im Abendlande, in Deutschland hauptsächlich verkörpert in Albertus Magnus und Basilius Valentinus, in Frankreich in Arnold Villanovanus, in England in Roger Bacon. In der Folge wurden immer mehr chemische Kenntnisse gesammelt und zusammengefasst. Grundlegend waren hierbei die Prozesse, welche man bei der Gewinnung der Metalle aus den Erzen, den metallurgischen Prozessen, anwandte, auch die zahllosen Versuche mannigfachster Art, edle Metalle, besonders Silber und Gold, künstlich aus den unedlen Metallen zu erzeugen (Alchemie bis ins 16. Jahrhundert). Als diese Bestrebungen nicht zu dem ersehnten Ziele führten, war das Streben der Menschen besonders darauf gerichtet, Heilmittel für den menschlichen Organismus, und Mittel, das Leben zu verlängern (Stein der Weisen), aufzufinden (Jatrochemie bis Mitte des 17. Jahrhunderts). Bis dahin galten als die letzten Bestandteile der Körper die vier Elemente des Aristoteles, nämlich Feuer, Wasser, Luft und Erde, denen später noch das Quecksilber, der Schwefel und das Salz (Paracelsus) angereiht wurden. Erst seit Robert Boyle (Mitte des 17. Jhrhunderts) den Begriff der chemischen Elemente feststellte, begann die Chemie sichere Grundlagen zu erhalten. Als die Chemiker des 18. Jahrhunderts mit aller Energie daran arbeiteten, die Natur des alten Elementes, des Feuers, welches für uns lediglich die Begleiterscheinung eines chemischen Prozesses ist, zu erkennen, welche Bestrebungen durch die Entdeckung des Sauerstoffes (Pristley und Scheele 1774 und 1775) und die Erklärung des Verbrennungs- und Atmungsprozesses durch Lavoisier (1774—1781) ihren Abschluss fanden, wurden die erhaltenen Grundlagen befestigt und erweitert, und hat sich auf der erhaltenen Basis die Chemie bis heutigen Tages in ungeahnter Weise entwickelt. Seitdem ist die Arbeitsmethode in der Naturwissenschaft eine andere geworden. Während man früher alle Kenntnisse von der Natur allein mit Hilfe der Phantasie und des Nachdenkens erhalten zu können glaubte, also einzig und allein durch die Spekulation, gründen sich heute alle unsere Kenntnisse auf durch Experimente gestützte Thatsachen, indem man die Körper absichtlich veränderten Bedingungen und Verhältnissen aussetzt und so deren Veränderungen und Eigenschaften kennen lernt.

Das grosse Gebiet der Chemie hat im Laufe der Zeit Arbeitsteilungen erfahren. Während die reine theoretische, allgemeine und physikalische Chemie die allgemeinen Gesetze chemischer Erscheinungen zusammenfasst, beschäftigt sich die specielle Chemie mit den einzelnen Stoffen, deren Eigenschaften und Verbindungen. Hiervon unterscheidet man wieder die anorganische oder die Mineralchemie und die organische Chemie oder die Chemie des Kohlenstoffes. Letztere befasst sich mit dem Studium der zahllosen, dem Pflanzen- und Tierreich entstammenden und der synthetisch in der mannigfachsten Art erhaltenen Kohlenstoffverbindungen, während der anorganischen Chemie das Studium der übrigen Elemente und deren Verbindungen anheimfällt. Die angewandte Chemie befasst sich mit der Anwendung der erhaltenen Forschungsresultate auf das praktische

Leben, auf die Technik, die Industrie, die Gewerbe u. s. w. Die analytische Chemie hat sich das Studium der Auffindung, des Nachweises und der Bestimmung der verschiedenen Bestandteile der Körper zur Aufgabe gesetzt, also die Ausmittlung der Zusammensetzung der Körper, den Nachweis von Schädlichkeiten, Auffindung von Verfälschungen, Wertbestimmung von Produkten u. dgl. Hierbei unterscheidet man die qualitative chemische Analyse, bei welcher nur die in einem Körper vorhandenen Stoffe ihrer Natur nach festgestellt und getrennt werden, während die quantitative chemische Analyse auch die Mengen der vorhandenen Stoffe ausmittelt. Die qualitative Analyse muss der quantitativen chemischen Analyse natürlich stets vorausgehen. Die Nahrungsmittelchemie befasst sich speciell mit dem Studium der Zusammensetzung der Nahrungs- und Genussmittel, mit der Untersuchung, Wertbestimmung und der Entdeckung von Verfälschungen und Schädlichkeiten. Die physiologische und pathologische Chemie betreibt das Studium der Lebensprozesse im gesunden und kranken Organismus und sucht die Funktionen zu erkennen, welche die Bestandteile des Körpers im gesunden und kranken Organismus ausüben. Die Agrikulturchemie bezweckt die Erforschung der Lebens- und Wachstumsvorgänge und Wachstumsbedingungen der Pflanzen, die pharmazeutische Chemie lehrt die Herstellung und Prüfung der Arzneimittel, die Photochemie studiert die durch das Licht in den Körpern hervorgebrachten chemischen Veränderungen, die Elektrochemie lehrt die chemischen Vorgänge, welche durch die elektrische Energie in den Körpern hervorgebracht werden u. s. w.

A.

Allgemeiner Teil.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alle uns umgebenden Stoffe (Materie, Substanz), seien dieselben Gase, Flüssigkeiten oder feste Körper, bestehen aus Massen*), gebildet durch Aneinanderlagerung von kleinsten Substanzteilchen — Mole — (von moles die Masse). Diese Körpermassen, erscheinen sie auch noch so dicht und gleichartig, erfüllen den von ihnen eingenommenen Raum nicht stetig, sondern wir müssen uns dieselben aufgebaut denken aus, voneinander durch Zwischenräume getrennten Teilchen. Jeder Körper ist daher ein Massenaggregat, eine Anhäufung von kleinsten Substanzteilchen und kann mittels mechanischer Mittel, z. B. Reiben, Zerstossen u. s. w. in kleinere Teilchen getrennt werden (molare Teilung). Die Grenze der denkbar möglichen mechanischen (physikalischen) Teilung der Materie nehmen wir in den Molekülen (molecula, die kleine Masse) an, unter denen wir uns die kleinste Menge eines für sich im freien Zustande bestehenden Körpers vorstellen, gleichsam Einzelindividuen, welche der Selbstexistenz fähig sind. (Molekulartheorie.)**) Die einzelnen Moleküle werden durch gegenseitige Anziehung (Molekularkräfte, Kohäsion) zu Molekularverbindungen (Molekularkomplexen), diese zu Massen vereinigt. So sehen wir mit dem geistigen Auge das Sauerstoffgas bestehend aus zahllosen Sauerstoffmolekülen, das flüssige Wasser aus Wassermolekülen, das feste Kochsalz aus Chlornatriummolekülen und aus solchen aufgebauten Chlornatriummolekular-Komplexen. Die Moleküle***) der Körper sind so klein, dass wir dieselben selbst mit den besten Vergrösserungsgläsern nicht mehr wahrnehmen können. Nach genauen Berechnungen beträgt der Durchmesser eines Moleküls oder Molekels ungefähr einen Zehnmilliontel Millimeter, so dass wir uns einen Kubikcentimeter Sauerstoffgas aus vielen Trillionen von Sauertoffmolekülen aufgebaut denken müssen.

*) Mit dem Studium der Massen und deren Bewegungserscheinungen befasst sich die Mechanik.

**) Die Vorstellungen, welche wir uns über die Ursachen einer Thatsache oder Erscheinung bilden, werden in Form einer Annahme (Hypothese) ausgedrückt. Wird diese Annahme durch viele thatsächliche Ergebnisse bestätigt, gewinnt dieselbe also sehr an Wahrscheinlichkeit, so heisst sie Theorie.

***) Mit dem Studium der Moleküle und deren Bewegungserscheinungen beschäftigt sich die Physik.

Einen Beweis des molekularen Aufbaues der Körper bilden folgende Thatsachen. Alle Körper sind zusammendrückbar; die Gase am meisten, die Flüssigkeiten und festen Körper in geringerem Grade. Beim Erwärmen dehnen sich alle Körper aus und ziehen sich beim Erkalten zusammen. Man kann sich dieses nur als Vergrösserung oder Verkleinerung der zwischen den kleinsten Teilchen bestehenden Zwischenräume erklären. Weiters sind die Körper durchdringlich; Gase sind miteinander mischbar, Flüssigkeiten mischen sich und nehmen Gase auf, selbst feste Körper, z. B. Eisen im glühenden Zustande, sind für Gase durchlässig. Volumänderungen beim Erwärmen entstehen demnach durch das Auseinanderrücken der bewegten Teilchen.

Die einen Körper aufbauenden Moleküle müssen wir uns in ungeheuer lebhafter Bewegung denken infolge der ihnen innewohnenden lebendigen Kraft oder Energie.

In absoluter Ruhe befindliche Massen kennen wir nicht. Die als Ruhe betrachteten Gleichgewichtszustände der Körper sind nur Erscheinungsformen einer Bewegung von geringerer Geschwindigkeit. Die Bewegung der Körper hört einer Berechnung nach erst bei — 273° C. auf. Die lebendige Kraft, d. i. die Bewegungsfähigkeit der Moleküle, nennt man auch mechanische Energie.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Moleküle eines Gases z. B. bewegen, ist derjenigen von Geschützkugeln, 600 Meter in der Sekunde, gleich. Die mehr oder weniger lebhaften Bewegungen der Moleküle eines Körpers rufen die Empfindung der Wärme in uns hervor.*) Temperatur ist nichts anderes als mechanische Molekular- und Atomenergie.

Die Räume zwischen den Molekülen denken wir uns mit äusserst feinen und elastischen Stoffteilchen, dem hypothetischem Äther ausgefüllt, dessen Bewegungen die optischen (Licht) und elektrischen (Elektricität) Erscheinungen hervorrufen. Die Moleküle sind mit positiver oder negativer Elektricität geladen.

Ätherhypothese. Neben der wägbaren Materie muss man aus einer grossen Zahl von Thatsachen auf das Vorhandensein einer nicht wägbaren Substanz, des Äthers, schliessen. Der Äther erfüllt als feinste Substanz nicht nur den leeren Raum, sondern seine Teilchen umgeben alle Körperteilchen der wägbaren Materie. Der Äther durchdringt die Luft, das Wasser, alle festen Stoffe, z. B. die Metalle, und ist durch den ganzen Weltenraum verbreitet. Die Ätherschwingungen machen in der Sekunde 42000 Meilen. Der Äther ist das Mittel, wodurch Kraft und Bewegung auf die weitesten Entfernungen übertragen werden können. Der Äther ist der Vermittler der Kraftwirkungen der Sonne.

*) Wärme eines Körpers ist die Bewegung seiner kleinsten Teilchen; Temperaturänderung ist die Änderung des Bewegungszustandes seiner kleinsten Teilchen. Einen Körper erhitzen heisst, den Molekülen desselben eine raschere Bewegung erteilen. Je höher die Temperatur eines Körpers ist, desto schneller sind seine Molekularschwingungen. Von zwei Körpern, die verschiedene Temperatur besitzen, bedeutet der wärmere einen Vorrat von Arbeit und hat das Bestreben, an dem kühleren Arbeit zu leisten. Die Wärme eines heissen Metallstückes besteht darin, dass die Moleküle desselben lebhafte Schwingungen ausführen, welche auf unserer Haut bezw. deren Nerven Wärmegefühl erzeugen. Beim Abkühlen des heissen Metalles in Wasser geht ein Teil der lebendigen Kraft der Metallmoleküle auf die kleinsten Teilchen des Wassers über, bis das Metall die gleiche Temperatur angenommen hat wie das Wasser.

Wie die Körpermoleküle sind auch die Ätherteilchen in beständiger Bewegung und findet zwischen den Bewegungen der Moleküle und den Bewegungen der Ätherteilchen ein beständiger Austausch statt, so dass einerseits Ätherbewegungen auf die Moleküle, andererseits Molekurlarbewegungen auf die Ätherteilchen sich übertragen.

Die Bewegung der schwingenden Körpermoleküle überträgt sich auf die in der Umgebung der Moleküle befindlichen Ätherteilchen, welche ihrerseits diese Schwingungen überallhin fortpflanzen. Die Fortpflanzung der Energie der schwingenden Bewegung der Moleküle durch den Äther nach aussen heisst: Strahlung. Jeder Körper giebt in einer Zeiteinheit eine bestimmte Menge seiner Energie durch Strahlung aus; ebenso nimmt jeder Körper durch Bestrahlung von den ihn umgebenden Körpern oder durch direkte Berührung wieder Energie auf. Die Temperatur eines Körpers ist konstant, wenn die Summe der aufgenommenen und abgegebenen Energie gleich ist. Temperatur eines Körpers ist demnach die mittlere Bewegungsenergie seiner Moleküle. Es sind demnach alle existierenden Körper in Bewegung. Bewegung ist die Ursache alles Geschehens, der Wärme, des Lichtes, des Lebens der Pflanzen und Tiere. Die Ursachen der Bewegung nennen wir Kräfte oder Energie. Auf dem Principe der Übertragung von Kraft und Bewegung und beständiger Arbeit beruht der Zusammenhalt des Weltganzen. Wir unterscheiden zwischen lebendiger Kraft, d. i. solcher, welche sich in freier Bewegung äussert, und zwischen Spannkraft oder Arbeitsvorrat. Erstere ist mit einem dahinfliegenden Geschosse, letztere mit einer gespannten Sehne zu vergleichen. Das labile Gleichgewicht geht unter Umständen bei der Umsetzung der Spannkraft in lebendige Kraft in das spannungslose stabile Gleichgewicht über. Wie ein Mechanismus eine gespannte Konfigation haben kann, so haben auch die Körper je nach ihrem Aufbau, der Art und Lagerung ihrer Moleküle bezw. Atome einen gewissen Arbeitsvorrat.

Z. B. die Kohle, welche wir verbrennen, hat einen Vorrat von Spannkraft, einen Arbeitsvorrat, indem sie vom Sauerstoff der Luft getrennt ist. Indem die Kohlenstoffatome in höherer Temperatur derart auf die Sauerstoffatome der Luft stossen, dass sie sich miteinander zu Kohlensäure verbinden, wird die Spannkraft zur lebendigen Kraft der Bewegung (Wärme). Das Verbrennungsprodukt, die Kohlensäure, hat keine Spannkraft mehr, keine Verbrennungswärme, sie ist unverbrennlich, weil sie das endgültige Verbrennungsprodukt des Kohlenstoffes und aller seiner Verbindungen ist. Ähnlich wird unserem Körper in den Nahrungsmitteln ein Arbeitsvorrat zugeführt, welcher bei der Oxydatation im Körper in lebendige Kraft umgesetzt wird.

Im Schiesspulver z. B. ist ein Vorrat von Spannkraft, welche bei der Entzündung in die lebendige Kraft der Geschosse übergeht.

Die Körper in ihren drei Aggregatzuständen, nämlich dem gasförmigen, flüssigen und festen Zustande, müssen wir uns wie folgt aufgebaut denken.

1. Gase. (Gas- oder luftförmiger Zustand.) Eine Gasmasse besteht (Kinetische Gastheorie) aus Molekülen, welche unabhängig voneinander in regelloser Durcheinanderbewegung begriffen sind. Die einzelnen Moleküle sind in Anbetracht ihrer Kleinheit voneinander so weit entfernt, dass sie keine gegenseitige Anziehung aufeinander ausüben. Die Moleküle fliegen geradlinig mit grosser Energie (die Gasmoleküle bewegen sich mit einer Geschwindigkeit von 600 Meter pro Sekunde gleich unseren modernen Geschossen) dahin, bis sie, wenn in einem Gefässe eingeschlossen, an die Gefässwand anstossen. (Ausdehnungsbestreben, Expansivkraft und Druck auf

die Gefässwände.)*) Alle gasförmigen Körper enthalten in gleichen Raumteilen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen. (Gesetz von Avogadro.) Durch Wärmezufuhr werden die molekularen Bewegungen erhöht, damit auch der Druck. — Hierbei ist ein thatsächlich sehr kleiner Raum des scheinbar von der Gasmasse eingenommenen Raumes von Substanzteilchen erfüllt. 1 Liter Kohlendioxydgas z. B. wird beim Übergang in den flüssigen Zustand auf einen Raum von 2 Kubikcentimetern verdichtet. Durch Abkühlung oder Zusammendrückung werden die Molekularbewegungen der Gasmoleküle verringert, das Gas wird verflüssigt. Beim Übergang eines Gases in den flüssigen oder festen Zustand tritt die Energie, welche die lebhafteren Bewegungen der Gasmoleküle verursachte, in Form von Wärme aus. Z. B. 1 Kilo Wasserdampf von 100° C. giebt 1 Kilo festes Wasser = Eis von 0° unter Entwicklung von 716 Kalorien. 1 Kalorie ist die Wärmemenge, welche hinreicht, um die Temperatur von 1 Kilo flüssigem Wasser um 1° C. zu erhöhen.

2. Flüssigkeiten. Wie bei den Gasen so sind auch bei den Flüssigkeiten die Moleküle oder Molekel in fortschreitender Bewegung begriffen, doch haben dieselben eine geringere Molekularbewegung, sind einander näher gerückt, so dass sie gegenseitig eine Anziehung aufeinander ausüben und ein Molekül um das benachbarte rotiert.

Wie bei den festen Körpern halten auch bei den flüssigen, Kohäsionskräfte die Moleküle zusammen.

Die Distanz, bis auf welche hin die Anziehung eines Moleküls auf das andere gerade noch wirkbar ist, beträgt 1/.—1/10 der Wellenlänge des violetten Lichtes = 0,000439 Millimeter. Sind also zwei Moleküle näher beisammen, als diese Distanz beträgt, so ziehen sie sich an, bei grösserer Entfernung findet dagegen keine Anziehung statt.

Das Volumen der Flüssigkeiten d. i. der Raum, den sie einnehmen, bleibt infolgedessen gleich. Nur in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche werden sich Teilchen bei der Entfernung von benachbarten Teilchen, wenn sie nicht sofort von einem neuen Teilchen angezogen werden, lossreisen und in den Raum oberhalb der Flüssigkeit gelangen. (Verdunstung.) Wird die lebendige Kraft eines flüssigen Körpers vermehrt, z. B. durch Erwärmen, so wird zuletzt die gegenseitige Anziehung der Moleküle überwunden, der Körper nimmt Gas- oder Dampfgestalt an. (Siedepunkt.) Beim Übergang eines flüssigen Körpers in den festen Aggregatzustand tritt ein Teil der Molekularbewegung in Form von Wärme aus.

3. Feste Körper.**) Werden flüssige Körper, z. B. Wasser, abgekühlt, so verlangsamt sich deren Molekularbewegung in solchem Masse, dass die einzelnen Moleküle nicht mehr regel-

*) Der Druck des Dampfes auf die Gefässwände unserer Dampfkessel ist also nichts anderes als das fortwährende Auftreffen der Wassergasmoleküle auf die für sie undurchdringlichen Flächen.

**) Zwischen den Aggregatzuständen sind Übergangszustände oder Zwischenstufen vorhanden.

los sich bewegen können, sondern sich um eine bestimmte mittlere Lage schwingen müssen. Hierdurch erhält der betreffende Körper eine bestimmte Form. (Erstarren.) Hierbei treten mehrere Moleküle zu Molekelgruppen oder Molekularkomplexen zusammen. Hierbei wird Wärme frei, d. h. es verwandelt sich ein Teil der Bewegung in Wärme.

Findet dabei, wie bei der überwiegenden Menge aller festen Körper, eine bestimmte regelmässige Anordnung der kleinsten Teilchen ein bestimmter Aufbau oder Struktur statt, so entstehen die krystallisierten Körper; ist dagegen selbst bei Betrachtung mit Vergrösserungsapparaten (Mikroskopen) eine bestimmte Struktur nicht zu erkennen, sind die kleinsten Teilchen vollständig regellos gruppiert, so bezeichnet man diese festen Körper als amorph (gestaltlos), z. B. Glas, Gummi u. s. w.

Werden die Molekularbewegungen eines festen Körpers gesteigert, z. B. durch Erhitzen, so wird der betreffende Körper flüssig. (Schmelzen.) Verflüssigung tritt auch ein durch Lösung in Lösungsmitteln z. B. Wasser, Alkohol u. s. w. Erhitzen oder Erwärmen heisst also den Molekülen eine raschere Bewegung erteilen.

Erwärmen wir z. B. eine Zinkstange, so dehnt sie sich immer mehr aus, bis sie flüssig wird und schmilzt. (Die zugeführte Wärme ist in Bewegung der kleinsten Zinkteilchen übergegangen.) Während zuerst die kleinsten Zinkteilchen um eine mittlere Gleichgewichtslage hin und her schwingen, wird durch die Zufuhr von Wärme diese Bewegung so gesteigert, dass die Zinkteilchen diese Gleichgewichtslagen aufgeben und anfangen, umeinander zu rotieren. Erwärmt man nun weiter, so wird das flüssige Zink zu Dampf, d. h. die kleinsten Teilchen verlieren allen Zusammenhang untereinander und fliegen im Raume in gradlinigen Bahnen dahin. (Zinkdampf.)

Bei der Lösung eines Körpers, z. B. beim Auflösen von Kochsalz in Wasser, zerfallen die Molekularverbindungen ganz oder zum Teil in einzelne Moleküle. In sehr verdünnten Lösungen zerfallen die Salze in elektrisch geladene Einzelatome = Jonen. (Jonentheorie.) 1 Kilo Wasser von 0° giebt 1 Kilo Eis von 0° und 79 Kalorien Wärme. Umgekehrt sind zur Umwandlung von 1 Kilo Eis von 0° in 1 Kilo flüssiges Wasser von 0° 79 Wärmekalorien notwendig. Diese Wärme verschwindet scheinbar (latente Wärme) und dient zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Wassermoleküle. Umwandlung von Wärme in Energie. Durch Abkühlung zieht sich jeder Körper zusammen; bei der Zusammenziehung, also der Annäherung der Moleküle, wird Wärme frei. Durch die Verkleinerung des Sonnendurchmessers, z. B. um $^{1}/_{10000}$, wird so viel Wärme frei, als für 2000 Jahre nötig ist.

Die Änderung des Aggregatzustandes, z. B. Überführung von Wasser in Eis, oder Wasser in Wasserdampf und umgekehrt, ist von keiner Substanzveränderung begleitet. Die kleinsten Stoffteilchen bleiben dabei also unverändert, nur ihre Energieformen ändern sich. Diese Erscheinungen, wobei eine Substanzveränderung nicht stattfindet, bei denen der Körper an und für sich unverändert bleibt, nennt man physikalische Vorgänge im Gegensatze zu den chemischen Prozessen.

Die Moleküle, welche wir uns als die mechanisch nicht mehr teilbaren, kleinsten Körperteilchen vorstellen (physikalische Teilung), sind indes nicht die letzten Bestandteile der Körper. Durch die Einwirkung gewisser Kräfte, z. B. der Wärme, der Elektricität, bei der Wirkung verschiedener Körper aufeinander, bei chemischen Umsetzungen lernen wir erkennen, dass die

Moleküle in noch einfachere Teilchen, die Atome (von α privativum und τέμνω ich teile, also: unteilbar) zerlegbar sind. (Chemische Teilung.) Unter Atom verstehen wir die kleinsten Körperteilchen, welche weder mechanisch noch chemisch weiter zerlegt werden können, welche auch einer selbständigen Existenz nicht fähig sind, sondern sich stets zu zwei oder mehreren zu einem Molekül vereinigen. Die Atome treten nur vorübergehend bei chemischen Umsetzungen auf und denken wir uns dieselben als die kleinste Menge eines Körpers, welche in eine chemische Verbindung einzutreten vermag. Die Atome*) sind mit grosser Bewegung (chemische Energie) ausgestattet und führen ungeheuer schnelle Schwingungen aus. Die Atome sind mit positiver oder negativer Elektricität geladen. Die gegenseitige Verbindung von Atomen ist in der Regel von einer messbaren Wärmeentwicklung begleitet, was einen Verlust an lebendiger Kraft (chemischer Spannkraft, Energie) bedeutet, welche in Wärme umgewandelt wird. Die Kraft, mit welcher die einzelnen Atome im Molekül zusammengehalten werden, heisst man Affinität (auch chemische Verwandtschaft).

Die chemische Energie bewirkt die Verbindung zweier oder mehrerer Atome zu einer chemischen Verbindung. Ausser der chemischen Energie haben die Atome auch eine elektrische Energie und zwar eine positive = + und eine negative = — elektrische Energie.

Ist die chemische Energie grösser, so verbinden sich Atome, ist die elektrische Energie grösser (Abstossung), so tritt Trennung ein.

In der Regel besitzt ein Atom sowohl + als auch — elektrische Energie. In diesem Falle sind + und — gleich gross.

Einzelatome, von denen jedes einzelne sowohl mit + als auch mit — elektrischer Energie versehen ist, können dauernd nicht vereinzelt existieren, sondern verbinden sich zu Molekülen. Einzelatome mit nur einer Art elektrischer Energie können vorübergehend einzeln bestehen.

Chemische Anziehung zwischen 2 Atomen wird verstärkt, wenn die Atome entgegengesetzte elektrische Energie besitzen. Hier kommt zu der chemischen Anziehung noch die elektrische Anziehung.

Setzen wir z. B. das gewöhnliche Kochsalz einer grossen Hitze aus, so schmilzt es; lassen wir nun auf dieses geschmolzene Salz den elektrischen Strom einwirken, so erhalten wir an dem negativen Pol ein silberweisses Metall, das Natrium, an dem positiven Pol ein grünlichgelbes Gas von intensivem Geruche, das Chlorgas. Die Kochsalzmoleküle sind demnach durch die Kraftwirkung des elektrischen Stromes zerlegt worden in ihre Bestandteile, nämlich Natriumatome und Chloratome, welche sich durch Zusammenlagerung zu Natriummolekülen bezw. Natriummolekular-Komplexen und Chlormolekülen vereinigen. Bezeichnen wir Natrium mit dem Zeichen Na, Chlor mit dem Zeichen Cl, so wird der Prozess wie folgt veranschaulicht.

Na — Cl	=	Na	+	Cl
1 Molekül Chlornatrium oder Kochsalz	zerfällt in:	1 Atom Natrium	und	1 Atom Chlor

*) Mit dem Studium der Atome und deren Bewegungserscheinungen beschäftigt sich die Chemie.

$$Na + Na = Na - Na \text{ oder } Na_2$$

2 Atome Natrium verbinden sich zu 1 Molekül Natrium

$$Cl + Cl = Cl - Cl \text{ oder } Cl_2$$

2 Atome Chlor verbinden sich zu 1 Molekül Chlor.

Als fernere Beispiele können dienen die Elektrolyse des Magnesium- oder Aluminiumchlorides, Bleichlorides, Kaliumhydroxydes, des Chlorwasserstoffgases u. s. w. Ausführen lassen sich diese Prozesse, z. B. die Elektrolyse des Magnesiumchlorides, wie folgt:

In dem Kopf einer Thonpfeife befindet sich geschmolzenes Magnesiumchlorid (dem etwas Chlorkalium zugesetzt ist). Als Kathode dient eine durch den Pfeifenstil gesteckte Stricknadel, als Anode ein in die Schmelze gesenkter Kohlenstab.

Setzen wir nun das Natrium einerseits, das Chlor andererseits den grössten uns zu Gebote stehenden Kraftwirkungen aus, so finden wir, dass diese Körper unverändert bleiben, in weitere verschiedenartige Bestandteile nicht mehr zerlegt werden. Wir können das Chlor verflüssigen, das Natrium schmelzen und vergasen, ohne dass eine stoffliche Veränderung eintritt, das Chlor bleibt Chlor, das Natrium Natrium, mit all ihren Eigenschaften. Wir unterscheiden daher Körper, deren Moleküle bei Einwirkung von gewissen Kräften in ungleichartige Atome zerlegt werden können, und solche, deren Moleküle in ungleichartige Atome nicht geschieden werden können. Erstere Körper, deren Moleküle aus zwei oder mehreren ungleichartigen Atomen bestehen, z. B. Kochsalz: Chlor + Natrium = Chlornatrium, nennen wir chemische Verbindungen; letztere Körper, deren Moleküle aus zwei oder mehreren gleichartigen Atomen bestehen, z. B. Chlor: Cl — Cl, nennen wir chemisch einfache Körper, chemische Grundstoffe oder chemische Elemente. Mit anderen Worten: Ist ein Molekül aufgebaut aus gleichartigen Atomen, so haben wir einen elementaren einfachen Körper vor uns; ist ein Molekül aufgebaut aus ungleichartigen Atomen, so ist das eine chemische Verbindung. So sind der Schwefel, die Metalle, das Jod, Silicium, die Kohle u. s. w. einfache Körper. Hingegen sind z. B. der Kieselstein eine Verbindung von den Elementen Silicium und Sauerstoff, die Thonerde eine Verbindung von den Elementen Aluminium und Sauerstoff, das Wasser eine Verbindung von den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff, das Holz, der Zucker Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff*) u. s. w.

So nennen wir also diejenige Substanz ein Element oder einen chemisch einfachen Körper, einen chemischen Grundstoff, welchen wir mit allen uns gegenwärtig zu Gebote stehenden Mitteln in stofflich verschiedenartige Teilchen nicht weiter zu zerlegen imstande sind. Chemische Grundstoffe zählen wir heute, wenn wir die noch nicht genügend erforschten oder zweifelhaften Elemente ausser acht lassen, 69.

*) Wir können demnach von einem Atom Sauerstoff (O) und einem Molekül Sauerstoff (O = O), ebenso von einem Molekül Wasser (H_2O), nicht aber von einem Atom Wasser sprechen.

Diese Elemente finden wir, und zwar entweder allein oder zu zwei oder mehreren vergesellschaftet, in der unorganischen Natur vertreten, in den verschiedensten Gesteinen und Mineralien, welche die Rinde unseres Erdballes bilden, wir finden sie in unzähligen Gebilden und Verbindungen der organischen Welt, die endlosen Gebilde der Pflanzen und Tierwelt bildend.

Diese Elemente, welche wir heute als die Urstoffe aller Körper ansehen, haben den mächtigsten Einwirkungen, den Einwirkungen der Elektricität und der Wärme, selbst wenn deren Wirkung auf das äuserste gesteigert wurde, bisher widerstanden. Aus allen chemischen Reaktionen, wie mannigfach sie, für die Zwecke weiterer Zerlegung, die Chemiker ersannen, sind diese Körper stets unverändert wieder hervorgegangen.

Diese Körper bilden nach unserer heutigen Erkenntnis in ihren verschiedenen Verbindungen miteinander die ganze Welt, nicht nur die Erde, soweit wir diese kennen mit den darauf lebenden Organismen, sondern, wie uns das die Spektralanalyse lehrt, auch die übrigen Himmelskörper. Wir kennen keinen Körper, welcher sich nicht auf eines oder mehrere dieser Elemente zurückführen liesse. Die chemischen Elemente bilden demnach die Bausteine der Schöpfung, die Fundamente alles Bestehenden. Alle Erfahrungen haben durchweg die Unerschaffbarkeit eben so, wie die Unvernichtbarkeit der Materie ergeben, so dass wir alle stofflichen Veränderungen in der Natur nur auf eine verschiedene Anordnung ursprünglich vorhandener und ihrer Menge nach unwandelbarer Grundstoffe zurückführen können. Wir wissen heute, dass die chemischen Elemente nicht ineinander übergeführt werden können, dass also z. B. aus Blei kein Gold gemacht werden kann, und dass die chemischen Grundstoffe aus ihren Verbindungen stets wieder in derselben Menge und mit den gleichen Eigenschaften darstellbar sind, mit welchen sie diese Verbindungen eingingen. (Gesetz von der Erhaltung der Substanz.) Dennoch ist es nicht ausgeschlossen, dass die chemischen Elemente nicht immer in der uns erscheinenden Form bestanden haben, und es ist wahrscheinlich, dass dieselben Glieder verschiedener Entwicklungsstadien sind und durch Zusammenlagerung eines Urstoffes oder Urelementes entstanden sind.

Die chemischen Elemente sind in nachstehender Tabelle alphabetisch aufgeführt. Dieselben kommen in der Natur entweder — allerdings in den wenigsten Fällen — frei oder gediegen, z. B. Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Gold u. a., oder, was meist der Fall ist, mit anderen verbunden vor.

In der zweiten Tabelle (Seite 13) sind die Elemente in drei Gruppen geordnet. Die erste Gruppe enthält die Elemente, welche man als die auf der Erdoberfläche am verbreitetsten Körper betrachten kann und welche für das Leben unentbehrlich sind.

Die zweite Gruppe umfasst die Elemente, welche nicht so verbreitet sind in der Natur als die ersteren, welche auch

für das Leben nicht erforderlich sind, welche aber in den Gewerben und Künsten, Medizin u. s. w. ausgedehnte Anwendung finden.

Die dritte Gruppe führt die Elemente auf, die sich in sehr geringer Menge in der Natur vorfinden; es ist deren Rolle im Haushalte der Natur unbekannt und eine nützliche Verwendung bisher bei den wenigsten möglich gewesen.

Von allen Elementen, welche die Erdkruste bilden, sind nur etwa $^1/_5$ in allen lebenden Körpern und höchstens $^2/_5$ sporadisch in einzelnen Tieren oder Pflanzen vorhanden.

Die ersteren Elemente hat man daher, als die organische Natur bildend, die organischen Elemente genannt (siehe Seite 14).

	Elemente H = 1 O = 16	Lateinische Namen	Zeichen.	Atomgewicht.	Abgerundet.
1	Aluminium	Aluminium	Al	27,1	27,0
2	Antimon	Stibium	Sb	120,3	120,0
3	Arsen	Arsenicum	As	75,0	75,0
4	Baryum	Baryum	Ba	137,0	137,0
5	Beryllium	Beryllium	Be	9,1	
6	Blei	Plumbum	Pb	206,91	207,0
7	Bor	Borium	B	11,01	11,0
8	Brom	Bromum	Br	79,96	80,0
9	Caesium	Caesium	Cs	132,9	
10	Cadmium	Cadmium	Cd	112,1	112,0
11	Calcium	Calcium	Ca	40,0	40,0
12	Cerium	Cerium	Ce	140,2	
13	Chlor	Chlorum	Cl	35,453	35,5
14	Chrom	Chromium	Cr	52,2	52,0
15	Didym	Didymum	Di	142,3	
16	Eisen	Ferrum	Fe	56,0	56,0
17	Erbium	Erbium	Er	166,0	
18	Fluor	Fluorum	Fl	19,0	19,0
19	Gallium	Gallium	Ga	69,9	
20	Germanium	Germanium	Ge	72,3	
21	Gold	Aurum	Au	197,2	197,0
22	Indium	Indium	In	133,7	
23	Iridium	Iridium	Ir	193,2	
24	Jod	Jodum	J	126,86	127,0
25	Kalium	Kalium	K	39,14	39,0
26	Kobalt	Cobaltum	Co	59,0	59,0
27	Kohlenstoff	Carboneum	C	12,0	12,0
28	Kupfer	Cuprum	Cu	63,3	63,5
29	Lanthan	Lanthanum	La	138,5	
30	Lithium	Lithium	Li	7,03	
31	Magnesium	Magnesium	Mg	24,38	24,0
32	Mangan	Manganum	Mn	55,0	55,0
33	Molybdän	Molybdaenum	Mo	95,9	96,0
34	Natrium	Natrium	Na	23,06	23,0

	Elemente H = 1 O = 16	Lateinische Namen	Zei-chen.	Atom-gewicht.	Abge-rundet.
35	Nickel	Niccolum	Ni	59,0	59,0
36	Niobium	Niobium	Nb	94,2	
37	Osmium	Osmium	Os	192,0	
38	Palladium	Palladium	Pd	106,0	
39	Phosphor	Phosphorus	P	31,03	31,0
40	Platin	Platinum	Pt	194,8	195,0
41	Quecksilber	Hydrargyrum	Hg	200,4	200,0
42	Rhodium	Rhodium	Rh	103,0	
43	Rubidium	Rubidium	Rb	85,4	
44	Ruthenium	Ruthenium	Ru	103,8	
45	Samarium	Samarium	Sa	150,0	
46	Sauerstoff	Oxygenium	O	16,0	
47	Scandium	Scandium	Sc	44,1	
48	Schwefel	Sulfur	S	32,6	32,0
49	Selen	Selenium	Se	79,1	
50	Silber	Argentum	Ag	107,938	108,0
51	Silicium	Silicium	Si	28,4	28,0
52	Stickstoff	Nitrogenium	N	14,041	14,0
53	Strontium	Strontium	Sr	87,5	87,5
54	Tantal	Tantalum	Ta	183,0	
55	Tellur	Tellurium	Te	125,0	
56	Thallium	Thallium	Tl	204,1	
57	Thorium	Thorium	Th	232,4	
58	Thulium	Thulium	Tu	171,0	
59	Titan	Titanium	Ti	48,1	
60	Uran	Uranium	U	239,4	240,0
61	Vanadin	Vanadinum	Vd	51,2	
62	Wasserstoff	Hydrogenium	H	1,0	1,0
63	Wismuth	Bismuthum	Bi	208,0	208,0
64	Wolfram	Wolframium	W	184,0	
65	Ytterbium	Ytterbium	Yb	173,2	
66	Yttrium	Yttrium	Y	88,7	
67	Zink	Zincum	Zn	65,5	65,0
68	Zinn	Stannum	Sn	118,1	119,0
69	Zirconium	Zirconium	Zr	90,7	

Obwohl dem Menschen bislang nur ein kleines Gebiet der Erde zur Erforschung zugänglich gewesen ist, nämlich eine verhältnismässig sehr geringe Schichte der Erdrinde, so lehrt uns doch die Zusammensetzung der aus grossen Tiefen erhaltenen Gesteine und der Meteorsteine, sowie die Spektralanalyse, dass wohl das ganze Planetensystem aus den gleichen Elementen besteht, soweit dasselbe mit dem Auge erreichbar ist. Der Untersuchung zugängliche Teil der Erdoberfläche besteht zu 99 % aus den Elementen Sauerstoff, Silicium, Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium und Wasserstoff, während die übrigen Elemente nur 1 % derselben ausmachen.

I. Gruppe	II. Gruppe	III. Gruppe
Aluminium	Antimon	Beryllium
Brom	Arsen	Caesium
Calcium	Baryum	Cerium
Chlor	Blei	Didym
Eisen	Bor	Erbium
Fluor	Cadmium	Gallium
Jod	Chrom	Germanium
Kalium	Gold	Indium
Kohlenstoff	Kobalt	Iridium
Magnesium	Kupfer	Lanthan
Mangan	Lithium	Molybdän
Natrium	Nickel	Niobium
Phosphor	Palladium	Osmium
Sauerstoff	Platin	Rubidium
Schwefel	Quecksilber	Ruthenium
Silicium	Rhodium	Samarium
Stickstoff	Silber	Scandium
Wasserstoff.	Strontium	Selenium
	Titan	Tantal
	Uran	Tellur
	Wismuth	Thallium
	Wolfram	Thorium
	Zink	Thulium
	Zinn	Vanadium
	Zirkonium	Ytterbium
		Yttrium

Man kann nach Clarke die Erdrinde in einer Dicke von 16000 Metern vom Meeresspiegel an gerechnet, als bekannt ansehen. Das Volumen dieser Kruste, einschliesslich dessen des Oceans, berechnet er zu 1935 Millionen Kubikmeilen, wobei die mittlere Erhebung der Kontinente über das Meeresniveau berücksichtigt ist. Von diesem Betrage kommen 302 Millionen Kubikmeilen auf das Meer, 1633 Millionen auf die feste E drinde. Die Masse der Atmosphäre wiegt eben so viel wie 1,268000 Kubikmeilen Wasser von der Dichte 1. Nimmt man nun die durchschnittliche Dichte des Seewassers zu 1,03, die der festen Gesteine zu 2,5 bis 2,7 an, so lässt sich das folgende procentische Gewichtsverhältnis berechnen, in dem die Luft, das Meer und die festen Bestandteile der bekannten Erdrinde zu einander stehen:

	Dichte der festen Kruste 2,5	2,7
Atmosphäre	0,03 Proc.	0,03 Proc.
Meer . . .	7,08 „	6,58 „
Feste Kruste	92,89 „	93,39 „
	100,00 „	100,00 „

Für die Zusammensetzung des Oceans giebt Clarke auf Grund zuverlässiger Quellen folgende Tabelle:

Sauerstoff	85,79 Proc.	Calcium	0,05 Proc.
Wasserstoff	10,67 „	Kalium	0,04 „
Chlor	2,07 „	Schwefel	0,09 „
Natrium	1,14 „	Brom	0,008 „
Magnesium	0,14 „	Kohlenstoff	0,002 „

Die Erdkruste stellt keine homogene Masse dar, sondern ist ein wirres Gemenge von Urgesteinen, vulkanischen Auswürfen und von sedimentären Bildungen aller Art. Sie wird durchsetzt von verschiedenen Mineralien, birgt in Höhlungen mancherlei Stoffe und ist bedeckt von organischer Materie.

	Feste Kruste, 93 Proc.	Ocean, 7 Proc.	Mittel, einschliesslich der Atmosphäre
Sauerstoff	47,29	85,79	49,98
Silicium	27,21	—	25,30
Aluminium	7,81	—	7,26
Eisen	5,46	—	5,08
Calcium	3,77	0,05	3,51
Magnesium	2,68	0,14	2,50
Natrium	2,36	1,14	2,28
Kalium	2,40	0,04	2,23
Wasserstoff	0,21	10,67	0,94
Titan	0,33	—	0,30
Kohlenstoff	0,22	0,002	0,21
Chlor	0,01	2,07	} 0,15
Brom	—	0,008	
Phosphor	0,10	—	0,09
Mangan	0,08	—	0,07
Schwefel	0,03	0,09	0,04
Barium	0,03	—	0,03
Stickstoff	—	—	0,02
Chrom	0,01	—	0,01
	100,00	100,00	100,00

Ein Mensch von 70 Kilo Gewicht besteht aus 13 Elementen, wovon 5 gasförmige und 8 feste Körper bilden. Der Hauptbestandteil ist der Sauerstoff.

Sauerstoff	44 Kilo	Schwefel	0,10 Kilo
Kohlenstoff	12 „	Fluor	0,10 „
Wasserstoff	6 „	Kalium	0,08 „
Stickstoff	1,72 „	Natrium	0,07 „
Calcium	1,75 „	Magnesium	0,05 „
Phosphor	0,80 „	Eisen	0,045 „
Chlor	0,80 „		

Wenn man die Bewohner der Erde zu 1438,116.100 annimmt, so ergiebt sich, dass allein auf der Erde in Form von Menschen vorhanden sind:

67.679,308.400 Kilo	Sauerstoff	148,811.610 Kilo	Schwefel
8.628,696.600 „	Wasserstoff	115,049.288 „	Kalium
1.473,559.692 „	Stickstoff	fast eben so viel „	Natrium
1.150,492.880 „	Chlor	71,905.800 „	Magnesium
143,811.610 „	Fluor	fast eben so viel „	Eisen
17.257,393.200 „	Kohlenstoff	und	
1.150,492.880 „	Phosphor	ca. 2.300,985.760 „	Calcium.

Nachstehend haben wir auch jene Elemente zusammengestellt, welche annähernd der Mensch in Form von Nahrungsmitteln, also Wasser, Luft, Eiweiss, Fett, Kohlehydraten und Salzen täglich unbedingt seinem Körper zuführen muss, um den stofflichen Bestand seines Körpers und seiner Organe so zu erhalten, dass deren Funktionen ohne Störung ausgeübt werden können:

Sauerstoff	3726,0 g	Kalium	3,0 g
Wasserstoff	333,0 „	Phosphor	1,3 „
Kohlenstoff	317,0 „	Magnesium	0,18 „
Stickstoff	20,0 „	Calcium	0,16 „
Chlor	6,0 „	Silicium	} Spuren.
Natrium	6,0 „	Fluor	
Schwefel	3,2 „	Eisen	

Einen einfachen Körper, z. B. den Schwefel, denken wir uns also nach den vorausgehenden Ausführungen, wie folgt, aufgebaut:

Die weder mechanisch noch chemisch weiter zerlegbaren gleichartigen Schwefelatome sind zu Atomsystemen d. i. Molekülen vereinigt, die Moleküle zu Molekularkomplexen, die Molekularkomplexe zu Massen, als welche uns der gelbe Schwefel erscheint. Diese Moleküle enthalten verschieden viele Atome; den Schwefel kennen wir sowohl im festen flüssigen, als auch im gasförmigen Zustande.

Denken wir uns das Schwefelgas bei einer Temperatur von 1000° C., so besteht dasselbe wie die Bestimmung der Dampfdichte, d. h. des specifischen Gewichtes des Schwefelgases bei 1000° C. lehrt, aus zwei miteinander verbundenen Schwefelatomen S = S. Lassen wir das Schwefelgas abkühlen auf 800° C., so besteht das Schwefelmolekül, was sich wieder aus der Dampfdichte ergiebt, nun nicht mehr aus 2, sondern aus 4 Atomen. Bei 500° C. finden wir das Schwefelgas aus 6 Schwefelatomen zusammengesetzt.

```
S — S      S — S
|   |      |   |
|   |      S   S
|   |      |   |
S — S      S — S
```

Da bei einer Verbindung von Atomen, seien es gleichartige oder ungleichartige, die Atombewegungen vermindert werden, indem ein Teil der lebendigen Kraft oder Energie als Wärme auftritt, also dabei Wärmeentwicklung stattfindet, so haben die Schwefelmoleküle bei 500° C. eine dreimal so langsame Bewegung, als die Schwefelmoleküle bei 1000° C. Kühlt man das Schwefelgas noch weiter ab, so tritt bei 447° C. eine weitere Verlangsamung der Bewegung der Atome, damit eine weitere Verdichtung ein, derzufolge der Schwefel aufhört, ein Gas zu sein und in den tropfbar flüssigen Zustand übergeht. Obwohl es bis jetzt kein Mittel giebt, zu bestimmen, wie viele Schwefelatome nun im flüssigen Schwefel zu einem Molekül vereinigt sind, so ist es doch gewiss, dass weitere Verdichtungen stattgefunden haben, so dass, sagen wir beispielsweise 10 Atome Schwefel zu 1 Molekül vereinigt sind. Wir erhalten dann folgendes Bild des flüssigen Schwefels:

```
S — S — S — S — S
|               |
S — S — S — S — S
```

Entziehen wir dem flüssigen Schwefel noch weiter Wärme, so dass dessen Temperatur nur mehr 120° C beträgt, so erstarrt der Schwefel zu regelmässigen Gebilden, zu Krystallen, wobei weitere Verdichtungen statthaben, so dass wir uns ein Schwefelmolekül im festen Zustande vielleicht so vorstellen können:

```
S — S — S — S — S — S — S — S — S — S
|                                   |
S — S — S — S — S — S — S — S — S — S
```

Dieser Atomkomplex ist nun sehr träge; es werden zwar noch Bewegungen um gewisse Gleichgewichtslagen ausgeführt, doch sind die anziehenden Molekularkräfte aufeinander bereits so gross, dass wir ein starres Gebilde vor uns haben, dessen Teilchen nur mit mechanischer Gewalt voneinander getrennt werden können.

Bei den elementaren Körpern ist also stets ein gewisser Aufbau vorhanden, eine gewisse Struktur, wodurch verschiedene Eigenschaften dieser zwar aus gleichartigen Atomen, aber aus verschiedener Anzahl derselben bestehenden Moleküle ihre Erklärung finden.

Die Eigenschaften der Körpermassen werden durch die Eigenschaften und den Aufbau ihrer Moleküle bedingt.

Je nach der Anzahl und Struktur der Atome im Molekül kann ein und derselbe chemisch einfache Körper verschiedene Eigenschaften zeigen, z. B. der gewöhnliche und der amorphe Phosphor, der Diamant und die Kohle u. s. w. (allotrope Körper, Allotropie)).

Die allotropen Körper haben auch verschiedenen Energiegehalt. Wird bei der Zusammenlagerung von Atomen zu Molekülen und Molekülen

zu Molekularkomplexen deren lebendige Kraft oder Energie vermindert, indem ein Teil derselben als Wärme und Elektricität austritt, so muss umgekehrt, wollen wir zuzammengesetzte Molekül- bezw. Atomkomplexe in einfachere Atomkomplexe überführen, z. B. den festen Schwefel in gasförmigen verwandeln, Energie zugeführt werden.

Nur durch die gegenseitige Verkettung von gleichartigen Atomen zu Molekülen ist es möglich, dass die elementaren Körper in freiem Zustande als solche existieren. Denn bei der grossen Aktivität der Atome wäre die Existenz derselben unmöglich. (Siehe bei Sauerstoff). Freiauftretende Atome haben sehr energische Wirkungen.

Ebenso unvergänglich und unzerstörbar, wie die Substanz der elementaren Atome, (Erhaltung der Substanz) ist auch die den elementaren Atomen, also der Substanz innewohnende Energie. (Gesetz von der Erhaltung der Energie). Während aber eine Umwandlung der Elemente in einander nicht möglich ist, können die Energieformen ineinander übergeführt werden.

Wir kennen vier Energieformen; die mechanische, elektrische, thermische und chemische Energie. Alle diese Formen der Energie werden leicht und vollkommen in Wärme übergeführt, weshalb die Wärme ein Energiemass ist. Die umgekehrte Umwandlung der Wärme in die anderen Energieformen geht vollkommen nur bei der chemischen Energie vor sich. In mechanische und elektrische Energie wird Wärme nur unvollkommen übergeführt. Andererseits wird mechanische Energie leicht in elektrische übergeführt und umgekehrt.

Durch Zusammenlagerung zweier oder mehrerer ungleichartiger Atome zu einem Molekül entstehen die chemischen Verbindungen, kurz alle existierenden Körper. Bei der chemischen Verbindung zweier Körper tritt also nicht etwa eine Durchdringung der ganzen Masse ein, sondern es findet eine Aneinanderlagerung einer bestimmten Anzahl unteilbarer Atome statt. Lassen wir z. B. das Metall Kalium auf Chlorgas einwirken, so tritt 1 Molekül Kalium in Reaktion mit 1 Molekül Chlor; unter Feuererscheinung tritt eine chemische Verbindung ein; es wechseln die Atome in den beiden Molekülen ihre Plätze und es resultieren 2 Moleküle Chlorkalium

$$\underset{\text{1 Mol. Kalium}}{K - K} + \underset{\text{1 Mol. Chlor}}{Cl - Cl} = \underset{\text{2 Mol. Chlorkalium.}}{K - Cl + K - Cl}$$

Hierbei machen wir verschiedene Wahrnehmungen:

1. Bei der Verbindung von Chlor mit Kalium findet eine bedeutende Wärme und Lichtentwicklung statt.

Bei chemischen Verbindungen tritt ein Teil der lebendigen Kraft oder Energie der sich verbindenden Atome in Form von Wärme, oft auch von Licht und Elektricität auf. Die Verbindung ist energieärmer.*)

2. Das Kalium, ein silberweisses, weiches Metall, welches das Wasser lebhaft zersetzt, vereinigt sich mit dem gelben, übelriechenden, giftigen, in Wasser wenig löslichen Chlorgase zu einem farb- und geruchlosen festen, krystallisierten Körper, ohne alle giftigen Eigenschaften, dem Chlorkalium.

Bei der chemischen Vereinigung zweier oder mehrerer Atome besitzt der entstandene Körper andere Eigenschaften, als seine Bestandteile vor der Verbindung.

3. Wir bemerken, dass, wenn wir auch die Bedingungen

*) Abgesehen einige Ausnahmen, siehe endothermische Verbindungen. (Seite 19.)

und Mengenverhältnisse des in Reaktion tretenden Kaliums und Chlors einrichten mögen wie wir wollen, das entstandene Salz, Chlorkalium, stets gleiche Zusammensetzung zeigt, indem sich hierbei stets 35,5 Teile Chlor mit 39 Teilen Kalium zu 74,5 Teilen Chlorkalium verbinden.

So oft sich dieses Salz bildet, und wo auch immer wir es in der Natur vorfinden, ist die Zusammensetzung desselben die gleiche.

Alle chemischen Prozesse, seien es nun Verbindungen (Synthesen) oder Zersetzungen (Analysen), finden stets nach bestimmten, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen statt, weil stets unteilbare Atome in die Reaktion treten.

Damit eine chemische Verbindung vor sich gehe, ist stets eine gewisse Temperatur nötig. (Unter 125° C. finden chemische Umsetzungen nicht mehr statt.)

Bringt man zwei Körper, welche eine chemische Verbindung miteinander einzugehen vermögen, zusammen, so findet in den wenigsten Fällen eine Verbindung oder Reaktion statt. Mischen wir z. B. 2 Teile Zinkpulver (Zinkstaub) mit 1 Teil Schwefelpulver, so erhalten wir lediglich ein mechanisches Gemenge der beiden Körper, aus welchen sich durch Lösungsmittel sowohl der Schwefel als auch das Zink wieder unverändert trennen lassen. — Chemisch wirken die Körper nur aufeinander, wenn dieselben in unmittelbare Berührung gebracht werden. (Fernwirkungen sind nur bei physikalischen Vorgängen zu beobachten, z. B. Magnetismus.)

Bei festen Körpern ist diese direkte Berührung meist nicht durch blosses Mischen möglich, sondern tritt erst ein, wenn die Körper durch Erhitzen, Lösen, Schmelzen u. dgl., bezw. deren kleinste Teilchen einander genähert werden. Hierdurch werden die Körperteilchen beweglicher, die gegenseitige Anziehung der gleichartigen Körperteilchen zu einander schwächer (daher der Satz der alten Chemiker: Corpora non agunt nisi fluida, d. h. die Körper wirken nur flüssig aufeinander).

Erhitzen wir z. B. das oben angeführte Gemisch aus Zinkpulver und Schwefel, oder zünden wir es an, findet unter Feuererscheinung chemische Verbindung des Zinks mit dem Schwefel zu Schwefelzink statt. Aus dem grauen Zink und dem gelben Schwefel ist weisses Schwefelzink geworden, von ganz anderen Eigenschaften als Zink und Schwefel für sich.

Gase und Flüssigkeiten wirken meist energischer aufeinander ein als feste Körper. Bei einer chemischen Verbindung treten stets die Atome der Körper in Reaktion.

Erhitzen wir Magnesiumdraht mittels einer Flamme auf seine Entzündungstemperatur, so verbrennt derselbe mit sehr intensiver Lichtentwicklung zu Magnesiumoxyd, welches teils in Gestalt eines weissen Rauches sich verflüchtigt, teils in Form des angezündeten Drahtes zu Boden fällt. 24 Gramm Magnesiummetall geben hierbei, indem sie 16 Gramm Sauerstoff aufnehmen, 40 Gramm weisses Magnesiumoxyd. Es ist

das ein einfaches Beispiel einer chemischen Verbindung. Wir sehen daraus wieder:

Bei einer chemischen Verbindung treten stets bestimmte Gewichtsmengen in Reaktion. Die Verbindung geht unter bedeutender Wärme und Lichtentwicklung vor sich. Der gebildete Körper, hier weisses, erdiges, unverbrennbares Magnesiumoxyd, hat andere Eigenschaften als seine Komponenten, das weisse brennbare Magnesiummetall und der gasförmige Sauerstoff. Das Gewicht der Verbindung ist gleich der Summe ihrer Komponenten.

Das Verbrennungsprodukt — Magnesiumoxyd — ist hier ein fester Körper, während bei vielen anderen Verbindungen, z. B. bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper, Holz u. dgl., die Verbrennungsprodukte gasförmig sind (Wasserdampf und Kohlensäure) und lediglich die Aschenbestandteile zurückbleiben.

Als weiteres instruktives Beispiel eines chemischen Prozesses, einer chemischen Arbeit oder chemischen Reaktion diene folgendes leicht auszuführendes Experiment:

Bringt man Zink in eine Lösung eines Bleisalzes oder eines Kupfersalzes, so scheidet das Zink in dem Masse als es sich löst, eine äquivalente Menge von metallischem Blei (Bleibaum) oder Kupfer aus.*) Für 65 gr Zink, welche in Lösung gehen, fallen 207 gr Blei oder 63,5 gr Kupfer aus. Das elektropositivere Metall (Zink) verdrängt die elektronegativeren Metalle, indem es deren Stelle einnimmt. (Einfache Wahlverwandtschaft.)

In einer chemischen Formel ausgedrückt verläuft also der Prozess:

$$SO_4Cu + Zn = SO_4Zn + Cu$$

Kupfersulfat + Zink = Zinksulfat + Kupfer.

Von dem Prozess einer chemischen Verbindung müssen wir uns folgende Vorstellung machen: Die in Berührung gebrachten Moleküle zweier Elemente stossen mit grosser lebendiger Kraftenergie aufeinander, durchbrechen die Ätherhüllen und die Atome lagern sich infolge der einwirkenden chemischen Anziehungskraft um. Zugleich wird aber, infolge des Anpralls, die lebendige Kraft, die Bewegung der Moleküle vermindert, ein Teil der chemischen Energie tritt als Wärme aus. Diese Wärme setzt teils die benachbarten Moleküle in Bewegung und dient zur Fortsetzung des chemischen Prozesses in der ganzen Masse, teils wird sie frei. Z. B. $K + Cl = KCl + 105$ Kalorien (Bildungswärme). Der entstandene Körper ist energieärmer und besitzt deshalb andere Eigenschaften.

Thermochemie. Bei einer chemischen Verbindung wird die Geschwindigkeit der Bewegung der materiellen Teilchen verlangsamt, diejenige des Äthers aber schneller. Diese schnellere Ätherbewegung äussert sich in der Entwicklung

*) Früher wurde dieser einfach chemische Prozess für eine Metallverwandlung gehalten.

einer gewissen Wärmemenge, d. i. Temperaturerhöhung, Freiwerden von Elektricität, oft auch durch Auftreten von Lichterscheinungen.

So findet z. B. die Verbindung von Wasserstoff H mit Chlor Cl unter Entwicklung von Wärme statt.

H + Cl = HCl + 22000 Kalorien.

Diese unter Wärmeentwicklung vor sich gehenden Reaktionen nennt man exothermische oder direkte Reaktionen. Die Verbindung enthält weniger Energie als ihre Komponenten, ist daher beständiger. Diese Reaktion erfolgt direkt oder bedarf nur einer Einleitung des Prozesses.

Bei mancher chemischen Verbindung jedoch wird Wärme (Energie) absorbiert*) (endothermische, indirekte Reaktionen). Die Energie kann durch Wärme, Licht, Elektricität geliefert werden. Solche Verbindungen zerfallen leicht wieder. Diese Reaktionen beginnen nie von selbst und setzen sich, eingeleitet nicht von selbst fort, sondern es bedarf bis zur Vollendung des Prozesses einer Energiezufuhr. Diese so zustande gekommenen Verbindungen sind wenig beständig; z. B. H + Jd = H Jd — 7000.

Eine chemische Reaktion findet ohne Mitwirkung von Energie statt, wenn bei derselben Wärme entbunden wird.

Bei der Zersetzung einer chemischen Verbindung wird, umgekehrt wie bei der Verbindung, die Geschwindigkeit der Bewegung der Ätherteilchen vermindert, dafür die Bewegung der Molekülteilchen beschleunigt, die elementaren Atome erhalten die zu ihrer Selbständigkeit nötige Energie oder Bewegung wieder. H Cl = H + Cl — 22000 (Zersetzungswärme).

Die bei irgend einer Reaktion entwickelte Wärme ist ein Mass für die Summe der bei derselben geleisteten chemischen und physikalischen Arbeit.

Jede chemische Veränderung, welche sich ohne Dazuthun einer fremden Energie vollzieht, strebt zur Erzeugung desjenigen Körpers, welcher am meisten Wärme entbindet.

Die Wärme, welche einem Körper zugeführt wird, bewirkt:

1. Innere Arbeit. Vermehrung der lebendigen Kraft, Verminderung der Kohäsion, eventuell chemische Umsetzungen.

2. Äussere Arbeit. Veränderung des Volumens oder Überwindung eines Widerstandes.

Chemische Verbindungen entstehen durch:

1. Direkte Einwirkung von elementaren Körpern aufeinander, wobei sich die elementaren Atome aneinanderlagern, z. B.

H H	+	Cl Cl	=	HCl + HCl
Wasserstoff		Chlor		Chlorwasserstoff.

2. Durch Substition, indem ein elementarer Körper einen anderen in einer Verbindung ersetzt oder vertritt

HCl + HCl	+	Na Na	=	NaCl + NaCl	+	H_2
Chlorwasserstoff		Natrium		Chlornatrium		Wasserstoff.

*) Zu ihrem Zustandekommen muss Energie zugeführt werden.

Hierbei wird der Wasserstoff des Chlorwasserstoffes durch ein Metall ersetzt oder vertreten (einfache Wahlverwandtschaft).

3. Durch gegenseitigen Austausch (Umlagerung) der Bestandteile zusammengesetzter Moleküle (doppelte Wahlverwandtschaft oder Wechselzersetzung.)

Z. B. $Ag\,N\,O_3$ + $Na\,Cl$ =
Salpetersaures Silber Chlornatrium
$Ag\,Cl$ + $NO_3\,Na$
Chlorsilber Salpetersaures Natrium.*)

Der chemischen Verbindung entgegengesetzt ist die chemische Zerlegung oder Zersetzung, wobei ein Zerfall zusammengesetzter Moleküle herbeigeführt wird.

Der Zerfall chemischer Verbindungen wird durch verschiedene Kräfteeinwirkungen, als Druck, Wärme, Licht (photochemische Prozesse) und Elektricität herbeigeführt. (Elektrolyse).

Die Gesetzmässigkeit bei chemischen Verbindungen in Zahlen ausgedrückt, heisst man Stöchiometrie.

Die Atome der verschiedenen Elemente haben verschiedenes Gewicht.

Diese Gewichte auf das Gewicht eines Atomes Wasserstoff, als des leichtesten Elementes, als Einheit bezogen, heissen Atomgewichte. (Siehe Tabelle Seite 11.) Da sich bei chemischen Verbindungen stets ganze Atome miteinander verbinden, jedes Atom mit seinem ganzen Gewichte eintritt, so erklärt sich hieraus die Thatsache, dass chemische Verbindungen stets nach festen einfachen Gewichtsverhältnissen oder deren vielfachen (multiple Proportionen) stattfinden.

So verbindet sich z. B. das Natrium, dessen Atom 23mal schwerer ist, als ein Atom Wasserstoff, mit 1 Atom Chlor, dessen Atom 35,5mal schwerer als Wasserstoff ist, zu 1 Molekül Chlornatrium. Es verbinden sich 2 Atome Wasserstoff = 2 mit 1 Atom Sauerstoff, dessen Atom 16mal schwerer ist als 1 Atom Wasserstoff, zu 1 Molekül Wasser. Es verbinden sich aber auch 2 Atome Wasserstoff = 2 mit 2 Atomen Sauerstoff (= 2×16) zu 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd u. s. w.

Die Moleküle haben das Gewicht der sie zusammensetzenden Atome = Molekulargewicht, z. B. 2 H = 2 + O = 16 = $H_2\,O$ (Wasser) — Molekulargewicht = 18.

Da die Gase in gleichem Volumen bei gleichem Druck und Temperatur gleich viel Moleküle enthalten, so sind die Volumgewichte (specifischen Gewichte) der Gase auf Wasserstoff als Einheit bezogen, die Molekulargewichte der gasförmigen Körper. Das Molekulargewicht der Elemente in Gasform ist

* Treffen in Lösung zwei Salze zusammen, welche durch Austausch ihrer Komponenten wieder lösliche Salze geben, so zersetzen sich dieselben in Lösung teilweise so, dass dann in der Lösung vier Salze vorhanden sind z B. $2\,Cl\,K + 2\,Na\,N\,O_3 = Cl\,K + Cl\,Na + K\,N\,O_3 + Na\,N\,O_3$; die Wechselzersetzung ist nur dann eine vollständige, wenn das Gleichgewicht gestört wird, wenn also einer der entstehenden Körper unlöslich ist (Ausfällung), durch Abdampfen abgeschieden werden kann u. s. w.

gleich dem doppelten Atomgewicht (mit wenigen Ausnahmen: Phosphor, Arsen, Quecksilber, Zink, Kadmium) und drücken das relative Gewicht der Moleküle aus.*)

Die bei chemischen Umsetzungen einander vertretenden Gewichtsmengen der Körper nennt man äquivalente Mengen oder Äquivalentgewichte (siehe Atomigkeit und Wertigkeit — Valenz —). Bei der Zersetzung chemischer Verbindungen durch den elektrischen Strom bezeichnet man die Zersetzungsprodukte als Jonen (ιον das Wandernde).

Durch den Strom werden äquivalente Mengen der Jonen ausgeschieden.

Nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation sind in verdünnten wässerigen Lösungen, welche den Strom unter Elektrolyse zu leiten vermögen, die gelösten Körper zum grössten Teil in ihre Jonen gespalten.

Ein elementares Atom kann ein oder mehrere Atome eines anderen Elementes binden. Diese Bindungsfähigkeit ist eine beschränkte. So kann z. B. das Chlor 1 Atom, der Sauerstoff 2 Atome, der Stickstoff 3 Atome, der Kohlenstoff 4 Atome Wasserstoff binden und sind diese Verbindungen dann gesättigt, d. h. sie können keine weiteren Wasserstoffatome mehr aufnehmen.

Die wasserstoffbindende Kraft eines Elementes nennt man seine Wertigkeit (Atomigkeit oder Valenz).

z. B. Clorwasserstoff $H\overset{|}{Cl}$; Chlor = einwertig.

Wasser $H_2\overset{||}{O}$; Sauerstoff = zweiwertig.

Ammoniak $H_3\overset{|||}{N}$; Stickstoff = dreiwertig.

Methan $H_4\overset{||||}{C}$; Kohlenstoff = vierwertig.

In Verbindungen kann 1 einwertiges Atom ein einwertiges, ein zweiwertiges Atom 2 einwertige, ein dreiwertiges 3 einwertige ersetzen u. s. w. und umgekehrt (gleichwertig = äquivalent).

Zur Bestimmung der Atomgewichte dienen die Verbindungsverhältnisse der Elemente, bei Gasen die Dampfdichte, die Atomwärme, die Gesetze der Gefrierpunkterniedrigung und der osmotische Druck.

Sind die Wertigkeiten (Valenzen) eines Atomes nicht alle befriedigt, so nennt man diese Verbindung ungesättigt.

Z. B. das Kohlenoxydgas (C ≡ vierwertig): C ≡ O ungesättigt, dagegen Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid) $C\begin{smallmatrix}=O\\=O\end{smallmatrix}$ gesättigt.

Ungesättigte Atomgruppen können sich je nach der Zahl

*) Dampfdichte. Das Gewicht des Liters eines Gases bei 0° und 760 mm Druck bezogen auf das Gewicht eines Liters Wasserstoff (= 0,08936 Gramm) = 1 nennt man die Dampfdichte eines Gases.

ihrer freien Valenzen wie 1, 2 u. s. w. wertige Elemente verhalten, z. B. C ≡ N — einwertige Gruppe (Cyan.)

In den Molekülen der einfachen Körper sind die Atome mit ihren Valenzen gegenseitig gebunden z. B. O = = O (Sauerstoff); die Wertigkeit ist nicht eine absolute, sondern nur eine relative Eigenschaft der Atome. So ist das Chlor in seiner Wasserstoffverbindung einwertig H — Cl, in seinen Sauerstoffverbindungen siebenwertig.

Formeln. Den Vorgang bei chemischer Wirkung drückt man durch chemische Formeln aus, indem man die in Reaktion tretenden Körper einerseits, die Reaktionsprodukte andererseits mit dem chemischen Symbol anschreibt.

Z. B. H + Cl = H Cl.

Dieselben drücken gleichzeitig das statthabende Gewichts- und Volumverhältnis aus.

Der Einfachheit wegen bleiben dabei zumeist die Molekular- und Energieverhältnisse unberücksichtigt. Eigentlich müsste obige Gleichung geschrieben werden.

H H + Cl Cl = H Cl. H Cl + 22,6 Kalorien,

oder $H_2 + Cl_2 = 2\ HCl + 22{,}6$ Kalorien.

Man unterscheidet *empirische* und *rationelle* Formeln.

Die *empirische* Formel drückt aus die Zusammensetzung d. i. die Art und Zahl die in einer Verbindung enthaltenen Elemente, nebst deren Gewichts- und Volumverhältnissen.

Z. B. Wasser = H_2O bedeutet:

Wasser, besteht aus Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar enthält 1 Molekül Wasser 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, oder es sind in 18 Gewichtsteilen Wasser = 16 Gewichtsteile Sauerstoff und 2 Gewichtsteile Wasserstoff oder es vereinigen sich 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volum Wasserstoff zu 2 Volumen Wasserdampf.

Die *rationellen* oder *Struktur-* oder *Konstitutionsformeln* drücken die gegenseitigen Beziehungen aus, in denen die Atome in einem Molekül zu einander stehen.

Sagt uns z. B. die empirische Formel $C_2H_4O_2$, dass ein Molekül der Essigsäure aus 2 Atomen Kohlenstoff, 4 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff besteht, so belehrt uns die Konstitutionsformel, welche aus dem thatsächlichen Verhalten der Essigsäure abgeleitet ist:

H

H C — C = O

H — O H

dass in der Essigsäure zwei Kohlenstoffatome vorhanden sind, von denen jedes eine andere Funktion (gleichsam Belastung) zeigt. Während das eine C Atom mit 3 H Atomen beladen ist, sind an das zweite zwei Sauerstoffatome gebunden. Das erstere C Atom wird sich bei Eingriffen als CH_3 abspalten, das andere aber mit O verbunden als CO_2 austreten. Ferner ist aus der Formel ersichtlich, dass 1 Wasserstoffatom sich anders verhält, als die drei übrigen indem die 3 Wasserstoffatome direkt an Kohlenstoff, das eine Wasserstoffatom aber an Sauerstoff gebunden ist. Letzteres wird in der That sehr leicht

durch Metalle ersetzt, verhält sich wie ein Wasserrest (Hydroxyl). Noch ist aus der Formel zu ersehen, dass die beiden Sauerstoffatome sich verschieden verhalten, und es erklärt sich daraus die Thatsache, dass das mit H beladene O-Atom leichter angegriffen wird, als das mit 2 Affinitäten an den C gebundene H-Atom.

Ebenso drückt z. B. die empirische Formel der Schwefelsäure H_2SO_4 lediglich die Art und Zahl der in dem Molekül derselben vorhandenen Atome aus, während uns die rationelle
Formel S = O auch besagt, dass zwei Sauerstoffatome mit
= O je zwei Valenzen an den Schwefel gebun-
— OH den sind, während die zwei anderen Sauer-
— OH stoffatome, mit je einem Wasserstoffatom
beladen, als einwertige Gruppe (— O — H = Hydroxyl) am Schwefel sitzen u. s. w.

Aus diesen Formeln lässt sich mit Hilfe der Atomgewichte stets leicht berechnen.

1) Welche Mengen eines Elementes eine Verbindung enthält.

2) Welche Mengen der Körper in Reaktion treten.

3) Welche Mengen eines Körpers bei einem chemischen Processe entstehen.

Z. B. wie viel Kupfer enthält das Kupfervitriol?

Die Formel des Kupfervitriols ist $CuSO_4 + 5 H_2O$.

1 Atom Kupfer	63,5
1 Atom Schwefel	32,0
4 Atome Sauerstoff 4 × 16	64,0
5 Moleküle Wasser 5 × H_2O = 5·18	90,0
	249,5

Es sind also in 249,5 gr Kupfervitriol, 63,5 gr Kupfer oder 25,3 % Cu enthalten u. s. w.

Oder:

Wie viel Wasser werden durch 10 gr Natriummetall zersetzt, wie viel Wasserstoff tritt dabei auf und wie viel Natriumhydroxyd wird dabei gebildet.

Die Formel:

$$H_2O + Na = NaOH + H$$
$$= 18 \quad 23 \quad 40 \quad 1$$

besagt uns, dass 18 gr Wasser von 23 gr Natrium zersetzt werden; dabei entstehen 1 gr Wasserstoff und 40 gr Natriumhydroxyd.

Eine einfache Rechnung besagt uns, dass 10 gr Natrium = 7,82 gr. Wasser zersetzen u. s. w.

Bei Gasen oder Körpern, welche Gasgestalt annehmen können, drücken die Formeln ausserdem noch die bei der Vereinigung statthabenden Volumverhältnisse aus.

Z. B. die Formel H_2O drückt aus:

1. Wasser besteht aus Wasserstoff und Sauerstoff.

2. 1 Molekül Wasser enthält 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff.

3. Das Molekulargewicht des Wassers = 18 (= 2 + 16 = 18)

4. 18 Gewichtsteile Wasser enthalten 2 Gewichtsteile Wasserstoff und 16 Gewichtsteile Sauerstoff.

5. 2 Volumen Wasserdampf enthalten 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas.

6. Das Volumen des Wasserdampfes beträgt $^2/_3$ seiner Bestandteile.

Berechnung der Formeln. Die chemischen Formeln erhält man, wenn man die gefundene prozentische Zusammensetzung durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividiert und das Verhältnis der gefundenen Zahlen in ganzen Zahlen ausdrückt.

Die so erhaltene Formel ist aber noch keine Molekularformel, sondern drückt nur das Atomverhältnis aus. Die Molekulargewichtsbestimmung muss eigens ermittelt werden. Es geschieht dies:

1. auf chemischem Wege, durch Herstellung von Verbindungen,
2. auf physikalischem Wege,

a. durch Bestimmung der Gas- oder Dampfdichte, soweit dies möglich ist; denn in allen Gasen und Dämpfen sind unter gleichen Bedingungen in gleich grossen Räumen gleichviel Moleküle enthalten (Avogadro, Ampère).

b. Durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen (Kryoskopische Methode),

c. durch Bestimmung des osmotischen Druckes.*)

(Äquimolekulare Lösungen haben gleiche Erstarungstemperatur und gleichen osmotischem Druck.

Wie bei den elementaren Körpern (Allotropie) kann auch bei zusammengesetzten Körpern der Aufbau und die gegenseitige Bindung der verschiedenartigen Atome im Moleküle eine verschiedene sein, wodurch bei gleicher Art und Anzahl der vorhandenen Atome doch Körper mit sehr verschiedenen Eigenschaften entstehen. (Isomere Körper.) Derartige Isomerien kommen besonders bei den Kohlenstoffverbindungen vor und bedingen mit die grosse Mannigfaltigkeit dieser Verbindungen.

Sind in zwei Verbindungen die nämlichen Atome in einer Zahl vorhanden, wovon die eine ein Vielfaches des anderen darstellt, so nennt man diese Verbindungen Polymer, — (Polymerie). Z. B. $C_3\,H_6\,O_3$ und $C_6\,H_{12}\,O_6$.

So bestehen z. B. das Cyansaure Ammonium und der Harnstoff je aus 1 Atom Kohlenstoff, 2 Atomen Stickstoff, 1 Atom Sauerstoff und 4 Atomen Wasserstoff sind aber sehr verschiedene Körper. (Metamerie), Der Aufbau derselben ist folgender:

$O = C = N - N\,H_4$
Cyansaures Ammonium

$C \begin{array}{l} - N\,H_2 \\ = O \\ - N\,H_2 \end{array}$ = Harnstoff.

Molekularverbindungen. Ausser den atomistischen Verbindungen, bei deren Bildungen stets die Atome der Körper aufeinander einwirken, giebt es auch sog. Molekularverbindungen, wobei sich gesättigte Moleküle miteinander in lockerer Weise verbinden.

Hierzu gehören die Lösungen, Krystallwasser-Verbin- u. s. w.

Molekularverbindungen spielen in der Chemie, besonders auch in der physiologischen Chemie bei den Vorgängen im Körper eine grosse Rolle.

Specifische Wärme. Um auf gleiche Temperatur gebracht zu werden, erfordern die verschiedenen Körper verschiedene Wärmemengen (specifische Wärme). So kann mit

*) Der osmotische Druck bezeichnet die Kraft, mit welcher die Moleküle eines gelösten Körpers gegen eine Membran drücken.

derselben Wärmemenge die Temperatur von 1 kg Wasser und von 17 kg Silber um 1 ° C. erhöht werden. Die specifische Wärme des Silbers ist demnach, da Wasser als Einheit gilt, $^1/_{17}$ oder 0,059.

Bei den einfachen festen Körpern zeigen sich hierbei gewisse Regelmässigkeiten und Beziehungen zum Atomgewicht. Multipliziert man den Zahlenausdruck der specifischen Wärme mit der Zahl des Atomgewichtes, so erhält man die sogenannte Atomwärme, welche bei allen Elementen sich der Zahl 6,6 nähert. Ebenso erhält man bei Multiplikation des Molekulargewichtes mit der specifischen Wärme die Molekularwärme. Die specifische Wärme ist eine Kontrolle für die Richtigkeit des Atomgewichtes.

Obwohl sich die Elemente nicht in streng voneinander gesonderte Gruppen bringen lassen und wir vielmehr jedes Element als Glied eines uns unbekannten Entwicklungsvorganges (Urelement) ansehen müssen, so ist doch vielen Elementen ein gemeinsamer Charakter eigen, der in mehreren stärker zum Ausdruck kommt, in den anderen schwächer entwickelt ist und wobei stets Übergangsstufen zu bemerken sind. Die natürlichste Einteilung der Elemente ist diejenige, welche dieselben in Gruppen gleichen oder ähnlichen Charakters bringt, welcher mit dem Atomgewichte der Elemente in naher Beziehung steht. Periodisches System der Elemente. Dieses System beruht auf der Gruppierung der Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichtes. Ordnet man die Elemente nach steigendem Atomgewicht, so findet man, dass nach gewissen Intervallen, Elemente mit ähnlichen Eigenschaften wiederkehren. So erhält man (siehe nachstehende Tabelle) Perioden ähnlicher Elemente.

Bei diesem System sind die Elemente nach steigendem Atomgewicht geordnet in Reihen. Die erste Reihe beginnt mit Lithium, das Glied dieser Reihe, Natrium ist dem ersten Glied (Li) chemisch ähnlich. Hier wird die Reihe unterbrochen und mit Na die zweite Reihe begonnen und fortgeführt, bis man bei Kalium auf ein Element stösst, welches dem Natrium und Lithium chemisch ähnlich ist. Hier wird die Reihe wieder unterbrochen, indem mit Kalium eine neue Reihe eröffnet wird u. s. w. Nach diesem Princip sind die Elemente in 11 Reihen geordnet. Der Wasserstoff ist für sich allein. Die Elemente, welche in dieser Anordnung in je einer vertikalen Reihe untereinander stehen, bilden eine Gruppe, oder natürliche Famlie chemisch sich nahestehender Elemente. Die Horizontalreihen bilden die Perioden des Systems. Die Gruppen sind bei den etwas abweichenden Elementen in Untergruppen geordnet.

In diesem Systeme ist ausgedrückt, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente eine periodische Funktion der Atomgewichte sind oder dass das Atomgewicht eines Elementes in jeder Hinsicht die Eigenschaften des Elementes repräsentiert.

Da der Gesamtcharakter eines Elementes in naher Beziehung zu seinem Atomgewicht steht, so teilt man die Elemente nach dem periodischen System in 8 Gruppen (natürliches System):

I. Gruppe. Wasserstoff, Lithium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Natrium, Kupfer, Silber, Gold.

II. Gruppe. Beryllium, Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, Zink, Kadmium, Quecksilber.

III. Gruppe. Metalle der seltenen Erden, Gallium, Indium, Thallium, Bor, Aluminium.

Abgerundete Atomgewichte der am häufigsten vorkommenden Elemente,

geordnet nach ihrer Grösse (Periodisches System).

H = 1

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
2	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35,5 Cl	
3 a	K 39	Ca 40	Sc	Ti	V	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Ni 58,5 Co 59
3 b	63 Cu	65	Ga	Ge	75 As	Se	80 Br	
4 a	Rb	Sr 87,5	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru Rh Pd
4 b	108 Ag	112 Cd	Jn	118 Sn	120 Sb	Te	127 J	
5 a	Cs	Ba 137	La	Ce	Di	?	?	? ? ?
5 b	?	?	?	?	Er	?	?	
6 a	?	?	Yb	?	Ta	W	?	Os Jr Pt 194,5
6 b	Au	200 Hg	Tl	206 Pb	208 Bi	?	?	
7 a	?	?	Th	?	?	Ur 240	?	

Es ist zu erwarten, dass die fehlenden nach dem System vorauszusehenden Elemente (Fragezeichen) noch aufgefunden werden, wie das bereits durch das Gallium, Skandium und Germanium der Fall war.

IV. Gruppe. Titan, Zircon, Thorium, Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn, Blei.
V. Gruppe. Vanadin, Niob, Tantal, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth.
VI. Gruppe. Selen, Tellur, Molybdän, Wolfram, Uran, Sauerstoff, Schwefel, Chrom.
VII. Gruppe. Fluor, Chlor, Chrom, Jod, Mangan.
VIII. Gruppe. Ruthenium, Osmium, Rhodium, Skandium, Rubidium, Eisen, Nickel, Kobalt, Platin.

Wir teilen in diesem Buche, einer alten zweckmässigen Anordnung folgend, die Elemente nach ihrem äusseren und auch ihrem chemischen Verhalten in zwei grosse Abteilungen — Metalle und nichtmetallische Körper — und bringen die Körper innerhalb dieser Gruppen wieder in nähere Gruppen chemisch ähnlichen Verhaltens.

B.

Specieller Teil.

I. Abteilung.

Chemie der Nichtmetalle (Metalloïde) und Metalle.

Anorganische Chemie.

II.

Specieller Teil.

I. Abteilung.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Die Nichtmetalle (Metalloïde).

Die Metalloïde besitzen das für die Metalle bekannte charakteristische Aussehen nicht oder nur in geringem Grade und sind schlechte Leiter der Wärme und der Elektricität. Dieselben verbinden sich mit Wasserstoff unter Bildung gasförmiger Verbindungen, ihre Sauerstoffverbindungen (Oxyde) geben mit Wasser hauptsächlich „Säuren".

Bei der Zersetzung von Verbindungen durch den galvanischen Strom scheiden sich die Metaloïde im Gegensatz zu den Metallen am positiven Pol ab, sie sind elektronegativ. Der Übergang von den Metalloïden zu den Metallen ist kein scharfer, sondern es finden Übergänge statt, indem sich manche Metalloïde (Selen, Tellur) in ihren äusseren Eigenschaften den Metallen nähern; umgekehrt manche ihren äusseren Eigenschaften unzweifelhaft zu den Metallen gehörige Körper (z. B. Zinn, Antimon) in ihrem chemischen Verhalten sich sehr den Metalloïden anreihen. Die Metalloïde vereinigen sich im allgemeinen leicht mit den Metallen und bilden mit denselben gut charakterisierte Verbindungen. Die Metalloïde ein und derselben Gruppe geben miteinander wenig beständige und charakteristische Verbindungen.

I. Gasförmige, flüchtige oder leicht schmelzbare Nichtmetalle und deren Verbindungen.

Wasserstoff.
Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.
Fluor, Chlor, Brom, Jod,
Stickstoff, Phosphor, die Halbmetalle Arsen und Antimon.

Wasserstoff.

(Der Wasserstoff, gleichsam der Typus der Elemente. mit teils metalloïdem, teils metallischem Charakter, der auch im periodischen System eine besondere Stellung einnimmt, wird aus Zweckmässigkeitsgründen nach dem Sauerstoff abgehandelt.)

Gruppe des Sauerstoffes.

(Hiervon wird das erste Glied hier, die anderen Glieder später abgehandelt.)

Zur Gruppe des Sauerstoffes gehören ausser dem Sauerstoff, der Schwefel, das Selen und Tellur. Diese Elemente verbinden sich bei höherer Temperatur direkt mit 2 Atomen Wasserstoff zu gasförmigen Verbindungen. Das erste Glied dieser Gruppe, der Sauerstoff, ist gasförmig, während die drei anderen chemisch sehr ähnlichen Glieder feste Körper darstellen. Je höher das Atomgewicht der einzelnen Glieder, desto weniger flüchtig, specifisch schwerer, schwerer schmelzend und siedend sind sie (siehe unten) und um so geringer ist ihre chemische Energie und die Beständigkeit ihrer Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen. Die höheren Glieder zeigen metallisches Aussehen.

Gasdichte und Atomgewichte	Sauerstoff 16	Schwefel 32	Selen 79	Tellur 125
Schmelzpunkt, äuss. Ansehen	gasförmig farblos	111,5 gelb	217° rotbraun	500° silberweis

Sauerstoff.

Oxygenium.*) — O.

Atomgewicht: O = 16. — Molekulargewicht: O_2 = 32.

Der Sauerstoff, welcher erst 1774 (Priestley und Scheele) als elementarer Körper erkannt wurde, ist das verbreitetste und in grösster Menge auf der Erde vorhandene Element. Er findet sich im freien Zustande, gemischt mit Stickstoff in der Luft; mit Wasserstoff chemisch verbunden, bildet er das Wasser, in Verbindung mit anderen Elementen (Calcium, Magnesium, Silicium u. s. w.) bildet er die Erdrinde und ist ein Bestandteil fast aller Verbindungen des Pflanzen- und Tierkörpers.

In der Luft, welche in einer Höhe von 12 geographischen Meilen unseren Erdball umgiebt, sind rund 23 Gewichtsprozente (20,78 Volumprozente) Sauerstoff, mit 77 Gewichtsprozenten (79,22 Volumprozenten) Stickstoff gemischt, vorhanden.

1 Kubicmeter Sauerstoffgas ist in der atmosphärischen Luft mit 3,771 Cubicmeter Stickstoffgas gemischt; 1 Kubicmeter Luft enthält 295 Gramm Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt der Luft ist nur unbedeutenden Schwankungen unterworfen und man darf denselben als an verschiedenen Teilen der Erdoberfläche gleich annehmen.

*) Von ὀξύς, sauer und γεννάω, ich erzeuge, d. h. Säurebildner, weil viele Sauerstoffverbindungen nach ihrer Vereinigung mit Wasser saure Eigenschaften zeigen.

In der zu 0,04 % in der Luft enthaltenen Kohlensäure sind allein ca. 1700 Millionen kg Sauerstoff vorhanden.

Im Wasser, welches ca. $^2/_3$ der ganzen Erdoberfläche ausmacht, sind rund 89 % Sauerstoff mit ca. 11 % Wassersoff chemisch verbunden. Der Sauerstoff macht allein mindestens $^1/_4$ der Erdrinde aus, welche, so weit wir sie kennen, aus den Sauerstoffverbindungen des Calciums, Magnesiums, Siliciums, Aluminiums, Kaliums und Natriums (z. B. Kalkstein, Quarz, Feldspath u. s. w.) besteht. Ausserdem ist der Sauerstoff in Verbindung mit Kohlenstoff, Wasserstoff u. s. w. und fast allen organischen Körpern (z. B. Holz, Stärkmehl, Eiweiss, Zucker u. s. w.), also auch in unseren Nahrungsmitteln enthalten. In einem Menschenkörper von ca 70 kg. Gewicht sind allein ca. 44 kg Sauerstoff vorhanden, teils in verschiedenen Verbindungen, teils in freiem Zustande in den Gewebsflüssigkeiten, im Blute sowohl einfach gelöst (absorbiert), als auch in lockerer Verbindung mit dem Hämoglobin der Blutkörperchen als Oxyhämoglobin. In den Bewohnern der Erde (zu 1438 Millionen angenommen) sind allein ca. 68000 Millionen kg Sauerstoff enthalten. In der täglichen, zur Erhaltung des stofflichen Bestandes, notwendigen festen und flüssigen Nahrung nehmen wir gegen 3726 g Sauerstoff zu uns.*) Ausserdem bedarf der Körper der Menschen und Tiere zur Erhaltung seines Lebens, seiner Wärme und seiner Leistungen des gasförmigen Sauerstoffes, bez. Luft, welcher durch die A t m u n g dem Blute zugeführt, von den Blutkörperchen, d. i. von dem Hämoglobin derselben locker gebunden (Oxyhämoglobin) und von da im ganzen Körper verbreitet und zur Oxydation (Gewebeatmung) verwendet wird. In 24 Stunden bedarf der Mensch zum Atmen ca. 800 g Sauerstoff (siehe auch bei Luft und Kohlensäure), weshalb der Sauerstoff auch den Namen „L e b e n s l u f t“ erhalten hat.

Das Wesen der Atmung besteht in der Einwirkung des durch die Blutkörperchen übertragenen Sauerstoffes auf sehr kompliziert zusammengesetzten Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor und einiger andere Elemente, welche Verbindungen (Eiweiss, Fett und Kohlenhydrate) die Bestandteile der Körper, d. i. ihrer Organe, darstellen; dabei werden neue einfachere Verbindungen erzeugt, die, für die Organismen ohne Nutzen (Kohlensäure, Harnstoff u. s. w.) ausgeschieden werden, während zum Ersatz neue Bestandteile aufgenommen werden müssen. Es besteht also eine beständige Wechselfolge zwischen Zerfall und Ersatz, eine fortwährende Reihe von Umsetzungen, wodurch jene S p a n n k r ä f t e oder E n e r g i e f o r m e n frei werden, die sich in den Lebensthätigkeiten so mannigfach äussern. Durch die Nahrung wird dafür gesorgt, dass das Material, aus dem die Körper bestehen, immer neu geliefert wird — durch die Atmung wird der für den Körper und dessen Gewebe nötig freie Sauerstoff besorgt; durch die Verbindung (langsame Verbrennung) des Sauerstoffes mit den elementaren Körpern (Kohlenstoff, Wasserstoff u. s. w.), der Nahrung und der Gewebe werden in 24 Stunden im menschlichen Körper 2800 Wärmeeinheiten produziert, d. h. eine Wärmemenge, mit welcher 2800 kg Wasser von 0° C. auf 1° C. erwärmt werden können). Hierdurch erhält der gesunde menschliche Körper eine mtttlere Wärme von 37° C. — Zur Deckung dieses Kalorienbedürfnisses ist eine bestimmte Zufuhr von Nährstoffen (Eiweiss, Fett, Kohlehydraten) nötig.

Der durch Atmungs- und Verbrennungsprozesse aller Art verbrauchte Sauerstoff wird durch den Pflanzenstoffwechsel wieder ersetzt, indem die grünen Pflanzenteile unter dem Einflusse des Sonnenlichtes das Endprodukt alles organischen Stoffwechsels, die Kohlensäure, in Kohlenstoff und Sauerstoff zersetzen (s. bei der Kohlensäure).

*) Auch die Pflanzen atmen, d. i. nehmen Sauerstoff auf, besonders im Dunkeln. Am Lichte tritt diese Atmung sehr zurück gegen die Assimilation infolge der Kohlensäurezersetzung (s. bei Kohlensäure.) Der Sauerstoffbedarf der Pflanzen ist ein sehr geringer; die Fähigkeit, ohne Luft bez. Sauerstoff zu leben, findet sich nur bei gewissen, sehr ursprünglichen Formen von Organismen (anäerbiotische Bakterien.)

Darstellung des Sauerstoffes.

Für Experimentier- und Laboratoriumszwecke wird der Sauerstoff am einfachsten aus den Sauerstoffverbindungen dargestellt, welche denselben beim Erhitzen (Quecksilberoxyd, chlorsaures Kalium, Braunstein u. s. w.) oder bei der Einwirkung anderer Körper (Wasserstoffsuperoxyd, übermangansaures Kalium, Baryumsuperoxyd u. s. w.) ganz oder teilweise abgeben.

Auf trockenem Wege benützt man zur Sauerstoffdarstellung am zweckmässigsten das chlorsaure Kalium, eine Verbindung von Kalium, Chlor und Sauerstoff. Dieses Salz beginnt bei 350° C. Sauerstoff zu entwickeln, indem es unter vorübergehender Bildung von überchlorsaurem Kalium schliesslich allen Sauerstoff (38,4 %) abgiebt, unter Hinterlassung von Chlorkalium. 1) $2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$. 2) $KClO_4 = KCl + 2\,O_2$ (abgekürzt: $2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2$).

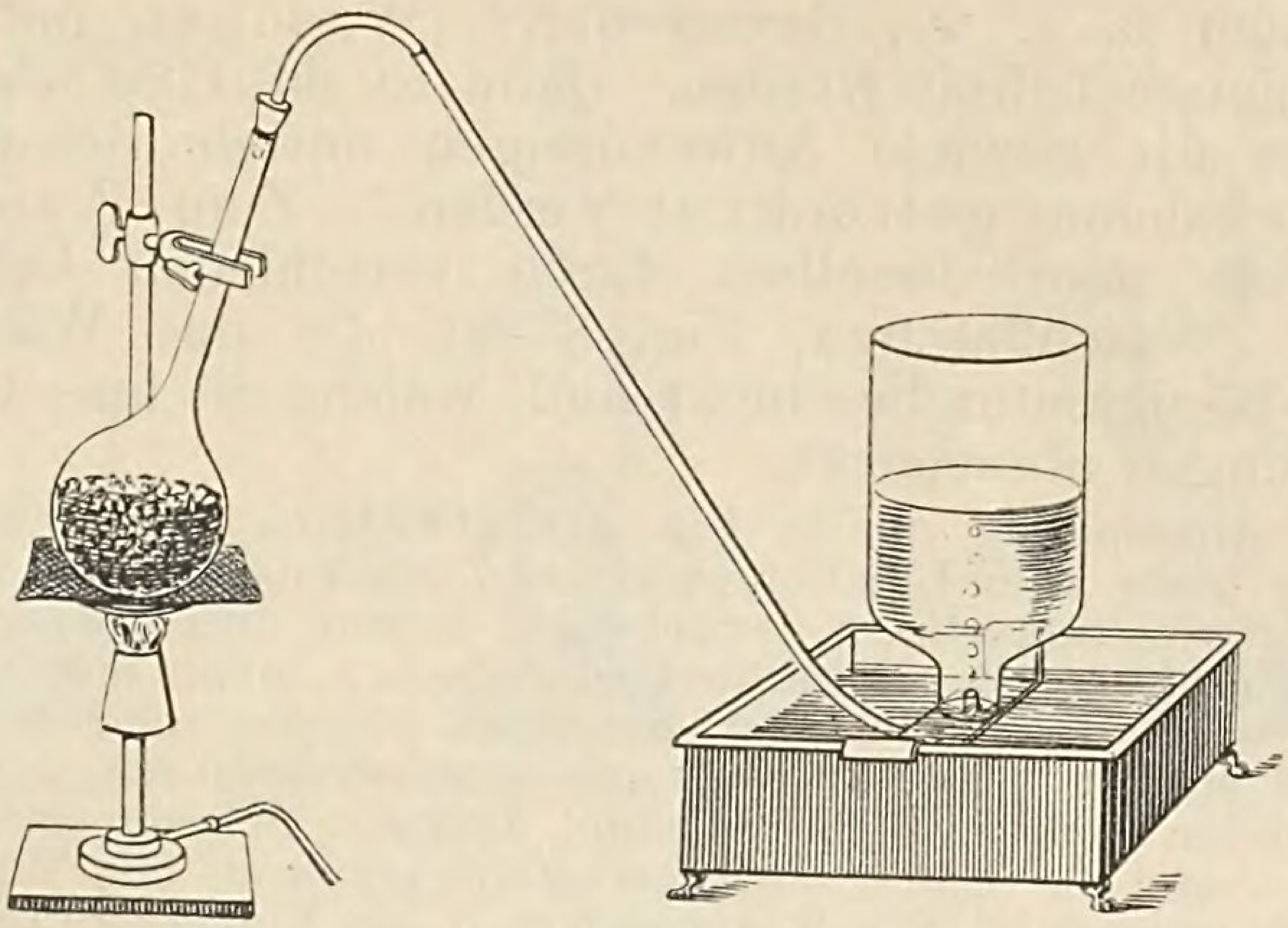
Aus 100 g chlorsaurem Kalium erhält man 38,4 g (= 26,83 Ltr. bei 0° C und 760 mm Barometerstand) Sauerstoff. Die Sauerstoffentwicklung geht aus noch nicht ganz klar gelegten Ursachen leichter, d. h. bei niederer Temperatur (ca. 200° C) vor sich, wenn man das chlorsaure Kalium mit ca. 10—20 % Braunstein — oder auch Eisenoxydpulver mischt. Um Sauerstoff bequem herzustellen, fügt man z. B. zu 90 g chlorsaurem Kalium durch leichtes Durcheinandermengen (nicht durch Reiben!) mittels eines Löffels u. dgl. auf Papier ca. 10 g Braunsteinpulver.

Da das chlorsaure Kalium mit brennbaren oder sauerstoffaufnahmefähigen Körpern durch Stoss oder Erhitzung explodiert, so hat man sich bei derartigen Experimenten von der Reinheit des anzuwendenden Braunsteins u. dgl. zu überzeugen, um einen Unglücksfall zu vermeiden. Am einfachsten geschieht dies, indem man eine kleine Menge der Mischung, etwa einer Messerspitze, in einem Reangenzrohr erhitzt. Im Falle eine Detonation erfolgt, enthält die Mischung brennbare Körper, z. B. Kohlenstaub u. dgl. Im entgegengesetzten Falle ist die Mischung ohne Anstand zum Gebrauche geeignet.

Das Gemisch bringt man in einen Rundkolben (Fig. 1) oder eine Retorte (Fig. 2) aus schwer schmelzbarem Glase von der Grösse, dass derselbe nur bis ca. ³/₄ seines Raumes gefüllt wird, setzt denselben auf ein Stativ mit Drahtnetz und verschliesst die Öffnung desselben mit Kork, Gasleitungsrohr und Gummischlauch. Man benützt hierzu durchbohrte, gut schliessende, weiche Korke.

Bei Herstellung grösserer Mengen Sauerstoff bedient man sich an Stelle der Glasgefässe mit Vorteil eiserner und kupferner Gefässe.

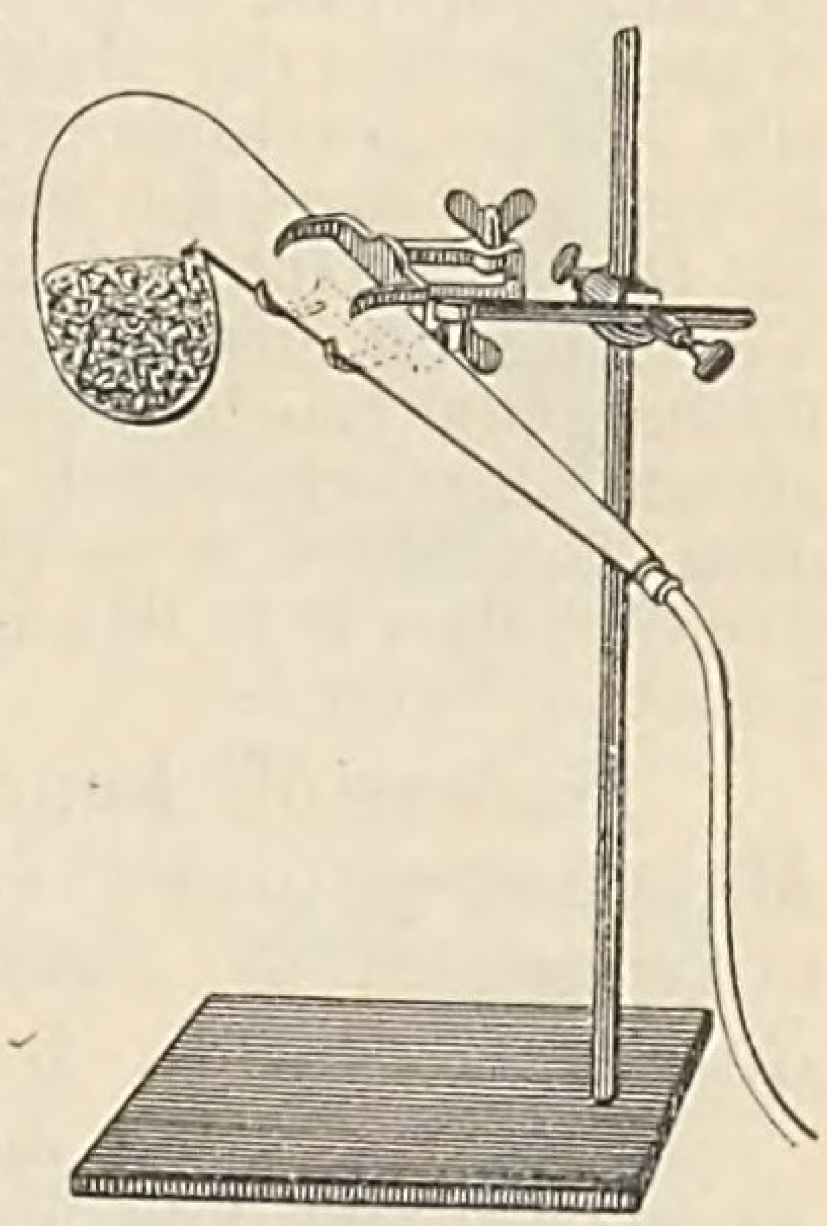
Nun erhitzt man anfangs langsam durch Hin- und Herbewegen der Gasflamme (eventuell Weingeistflamme) unter dem Kolben. Ist das Glas gleichmässig angewärmt, so erhitzt man stärker. Da der Sauerstoff in Wasser nur wenig löslich ist, so kann derselbe über Wasser aufgefangen werden in der Weise, dass man ein mit Wasser gefülltes Gefäss in einer Wanne unter Wasser umkehrt, auf eine Brücke stellt, worauf



(Fig. 1.)

beim Einführen des gasleitenden Rohres der Sauerstoff das Wasser verdrängt, bis zuletzt das Gefäss mit Sauerstoff erfüllt ist.*)

Wird das Gas nicht gleich verwendet, so verschliesst man das Glas mit einem gut schliessenden Korke. Die ersten Blasen, welche beim Erwärmen aus dem Wasser treten, sind Luft, welche aus dem Apparate verdrängt wird, und man setzt das mit Sauerstoff zu füllende Gefäss erst dann auf, wenn man sicher ist, dass (nach einigen Minuten) reiner Sauerstoff entweicht. Man erkennt dies leicht daran, dass man ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas unter Wasser umstürzt und mit dem Gase füllt. Ein glimmender Spann muss sich dann, in das Reagenzrohr eingeführt, sofort mit Flamme entzünden.



(Fig. 2.)

Tritt die Sauerstoffentwicklung zu heftig auf, so mildert man dieselbe durch Verkleinerung der Flamme. Entfernen darf man die Flamme nicht, da sonst infolge der Druckverminderung das Wasser in der Wanne (pneumatische Wanne) mit Heftigkeit in den heissen Kolben steigen und denselben zersprengen würde. Aus demselben Grunde muss man auch am Schlusse des Experimentes, wenn sich das Gas nur mehr träge entwickelt, den Gummischlauch vor dem Entfernen der Flamme aus dem Wasser nehmen. Der Kolbeninhalt kann nach dem Erkalten mit Wasser entfernt werden. Der aus chlorsaurem Kalium entwickelte Sauerstoff ist nicht ganz rein; er enthält Spuren von Chlor und Ozon und muss für gewisse Zwecke,

*) Gase fängt man über Wasser, Quecksilber oder Flüssigkeiten auf, in denen dieselben nicht löslich sind.

Inhalationen u. s. w., davon durch Waschen mit Wasser oder Kalilauge befreit werden. Dann ist das Glas aber feucht und muss für gewisse Anwendungen mittels Schwefelsäure oder Chorkalcium getrocknet werden.* Zum Waschen der Gase leitet man dieselben durch verschieden konstruierte Flaschen (Waschflaschen, Fig. 3—6), die mit Wasser oder solchen Flüssigkeiten beschickt sind, welche die unerwünschten Beimengungen absorbieren.

Bei Anwendung der in Fig. 5 abgebildeten sogen. Woulff'schen Flasche ist unter allen Umständen einem Zurücksteigen von Flüssigkeit in das Entwicklungsgefäss vorgebeugt, indem durch das Mittelrohr (Sicherheitsrohr) der Druckunterschied zwischen innen und aussen ausgeglichen wird. Zum Trocknen der Gase benützt man Röhren oder Gläser, welche mit wasserentziehenden (hygroskopischen), das Gas nicht absorbierenden Körpern (Chlorkalcium, Ätzkalk, Schwefelsäure) gefüllt sind (Fig. 7 und 8). Einen Gasentwicklungsapparat mit Waschflasche und Trockenrohr zeigt Fig. 9, wo sich z. B. im Kolben, Braunstein und Schwefelsäure, in der Waschflasche Wasser, in der Trockenröhre Chlorkalcium befindet. Zum Aufsammeln von Gasen in grösserer Menge und für längere Zeit benützt man den Gasometer (Fig. 10). Der Gasometer besteht aus einem luftdicht geschlossenen cylindrischen Blechgefäss aus Kupfer oder Zink A, welches mit einem darüber befindlichen, oben offenen Gefässe B durch Röhren, welche mit den Hähnen a und b verschliessbar sind, in Verbindung steht. Die Röhren c und d dienen nur als Stützen; die Röhre a reicht bis auf den Boden des Gefässes A, die Röhre b von der Decke des unteren Gefässes bis zum Boden des oberen.

Am unteren Gefässe ist ein Ausflusshahn e angebracht. Um in diesem Apparate Gas aufzusammeln, füllt man das Gefäss A ganz mit Wasser, wobei der Hahn geöffnet, die Öffnung e geschlossen ist. Sind alle Hähne geschlossen, so kann man e öffnen, ohne dass Wasser abfliesst, weil dasselbe durch den äusseren Luftdruck getragen wird. In die Öffnung e führt man nur das Gasleitungsrohr ein, wobei dann unter Verdrängung des Wassers das Gefäss A mit Gas gefüllt wird. Ist die Füllung nahezu beendet, was aus dem Stande des Wassers im Wasserstandsrohre ersichtlich ist, so schliesst man die Öffnung e. Öffnet man dann den Hahn a, so strömt Wasser aus dem immer gefüllt zu haltenden Behälter B in das Gefäss A und presst das Gas hinaus aus dem geöffneten Hahn f.

Sauerstoff kann man ferner erhalten durch Glühen von Mangansuperoxyd (Braunstein), wobei diese Verbindung in entweichenden Sauerstoff und zurückbleibendes Manganoxyduloxyd zerfällt. $3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$.

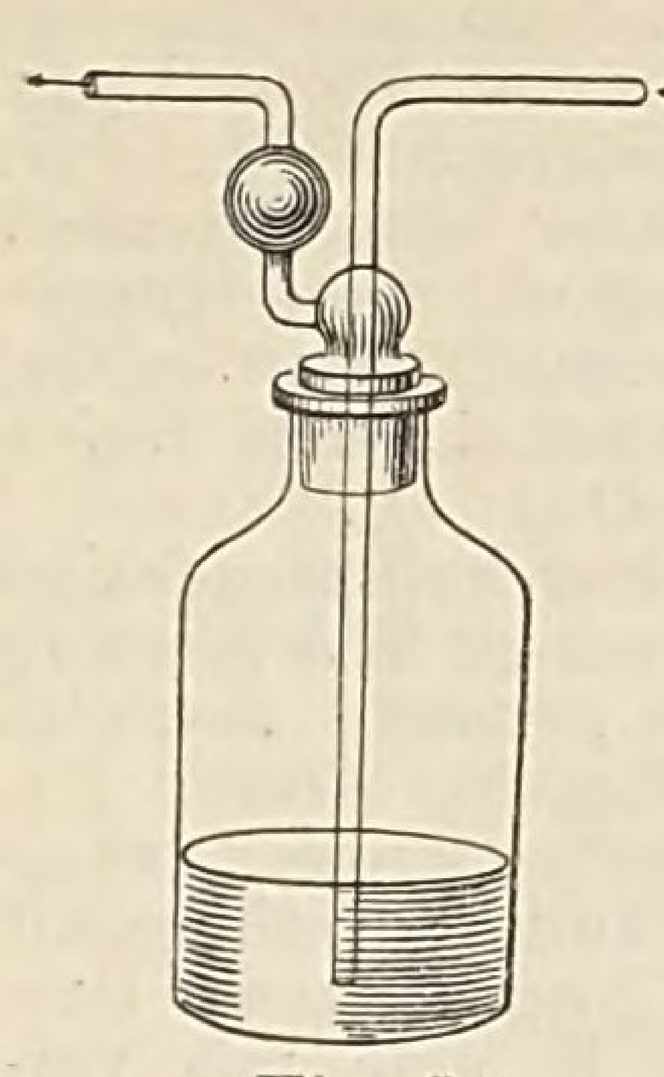
Weiters erhält man Sauerstoff durch Erhitzen von Mangansuperoxyd oder von doppeltchromsaurem Kalium mit Schwefelsäure,

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O + H_2O,$$

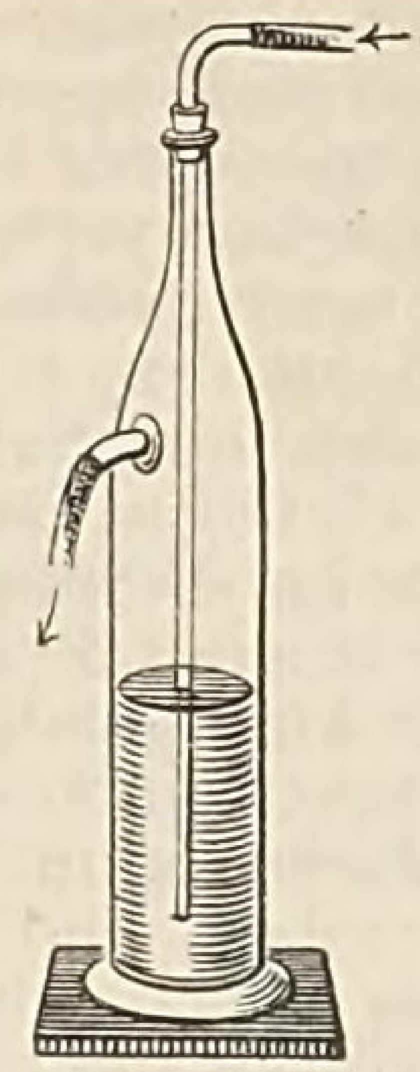
$$\text{und } Cr_2O_7K_2 + 4\,SO_4H_2 = (SO_4)_3Cr_2 + SO_4K_2 + 4\,H_2O + 3\,O,$$

wobei im ersteren Falle schwefelsaures Mangan, im letzteren Falle ein Doppelsatz von schwefelsaurem Chromoxydkalium (Chromalaun) entsteht. Sauerstoff erhält man ferner durch Glühen von salpetersaurem Kalium (Salpeter), von Schwefelsäure u. s. w. Sehr bequeme Methoden zur Darstellung von Sauerstoff ohne Erwärmung, einfach durch langsame

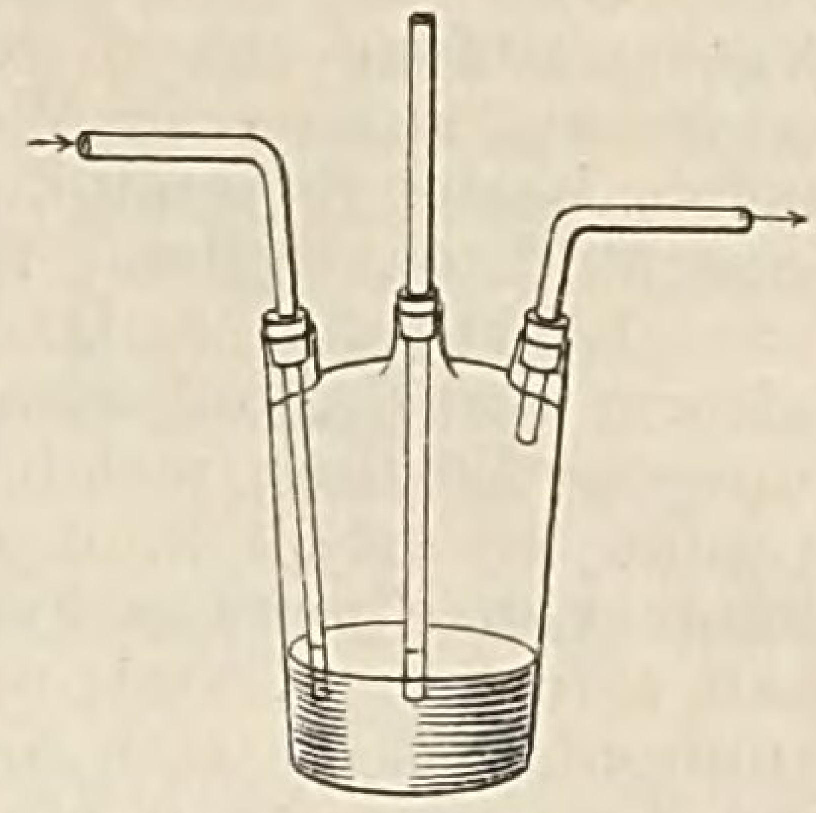
*) Das Trocknen von Gasen bezweckt die Abscheidung des in ihnen enthaltenen Wasserdampfes. Ausser oben angeführten Körpern dienen auch noch Phosphorpentoxyd und Ätzkali zu diesen Zwecken. Anstatt Schwefelsäure kann man auch mit denselben getränkte poröse Körper, z. B. Bimstein verwenden.



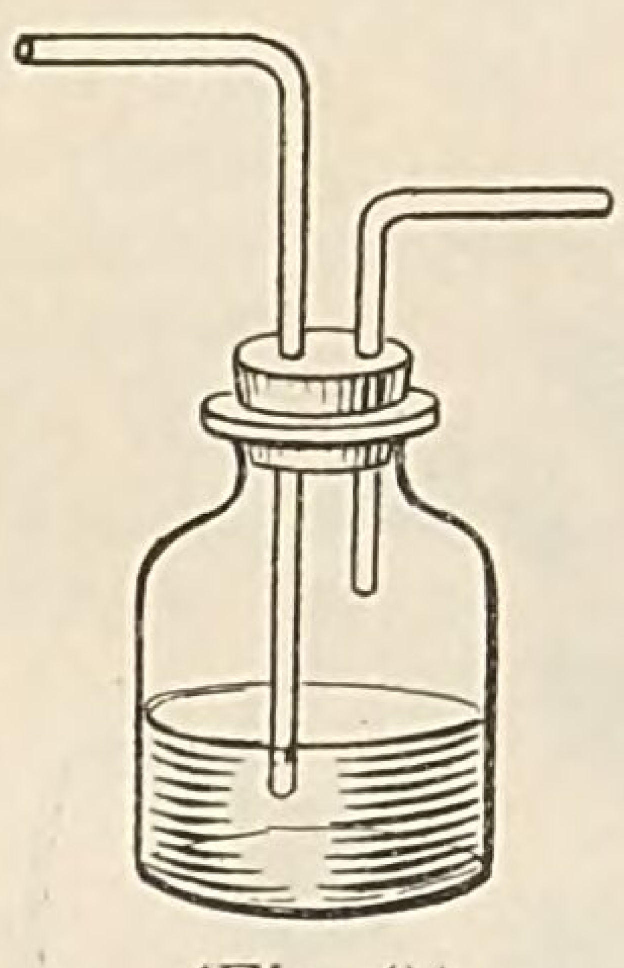
(Fig. 3.)



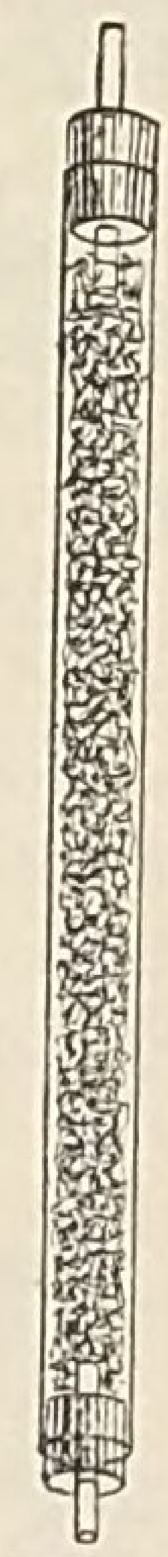
(Fig. 4.)



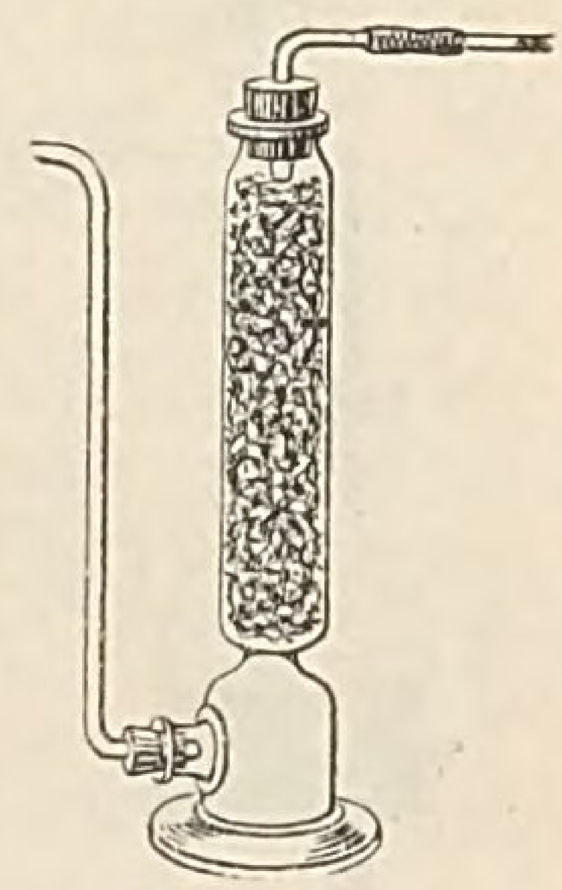
(Fig. 5.)



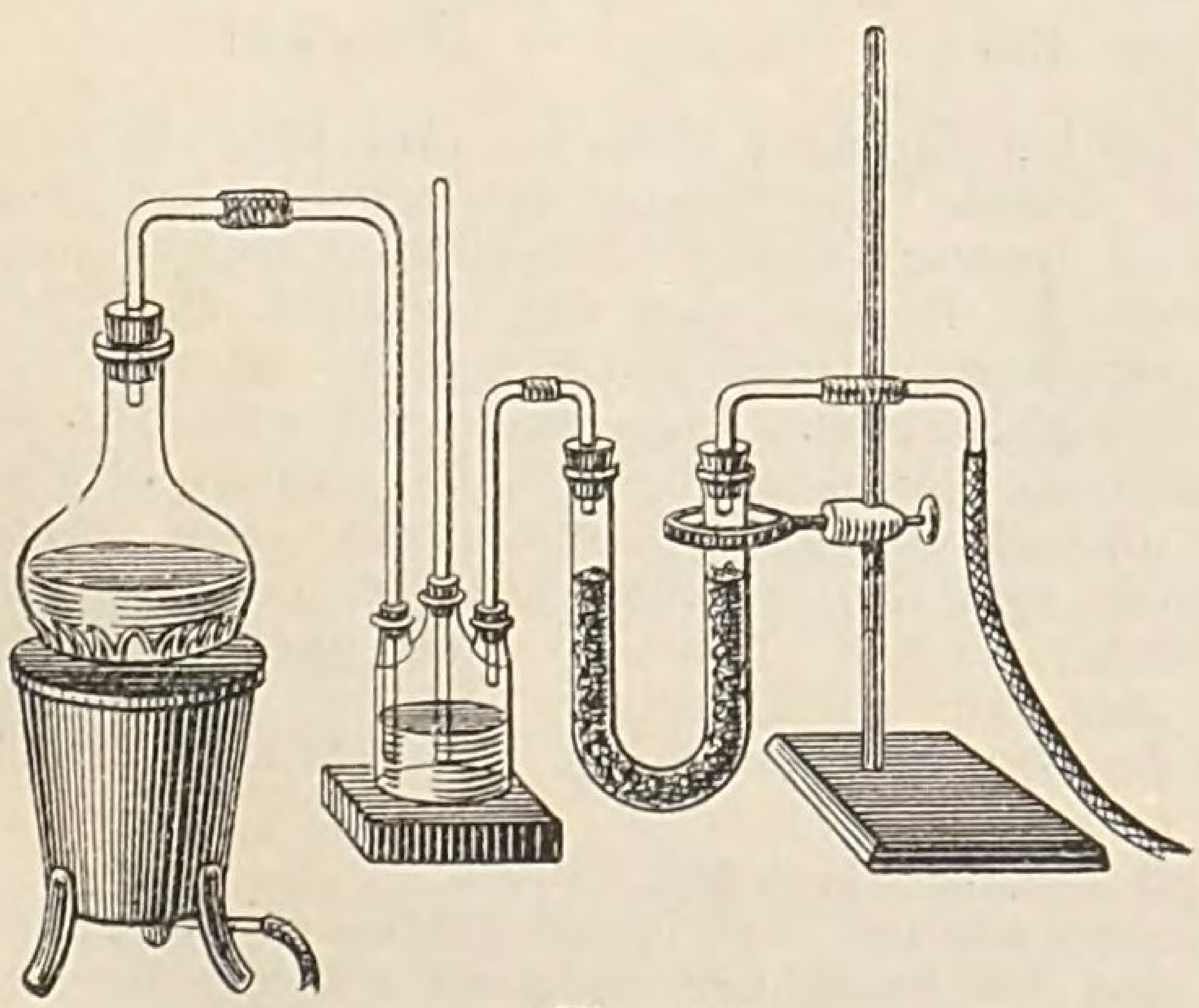
(Fig. 6.)



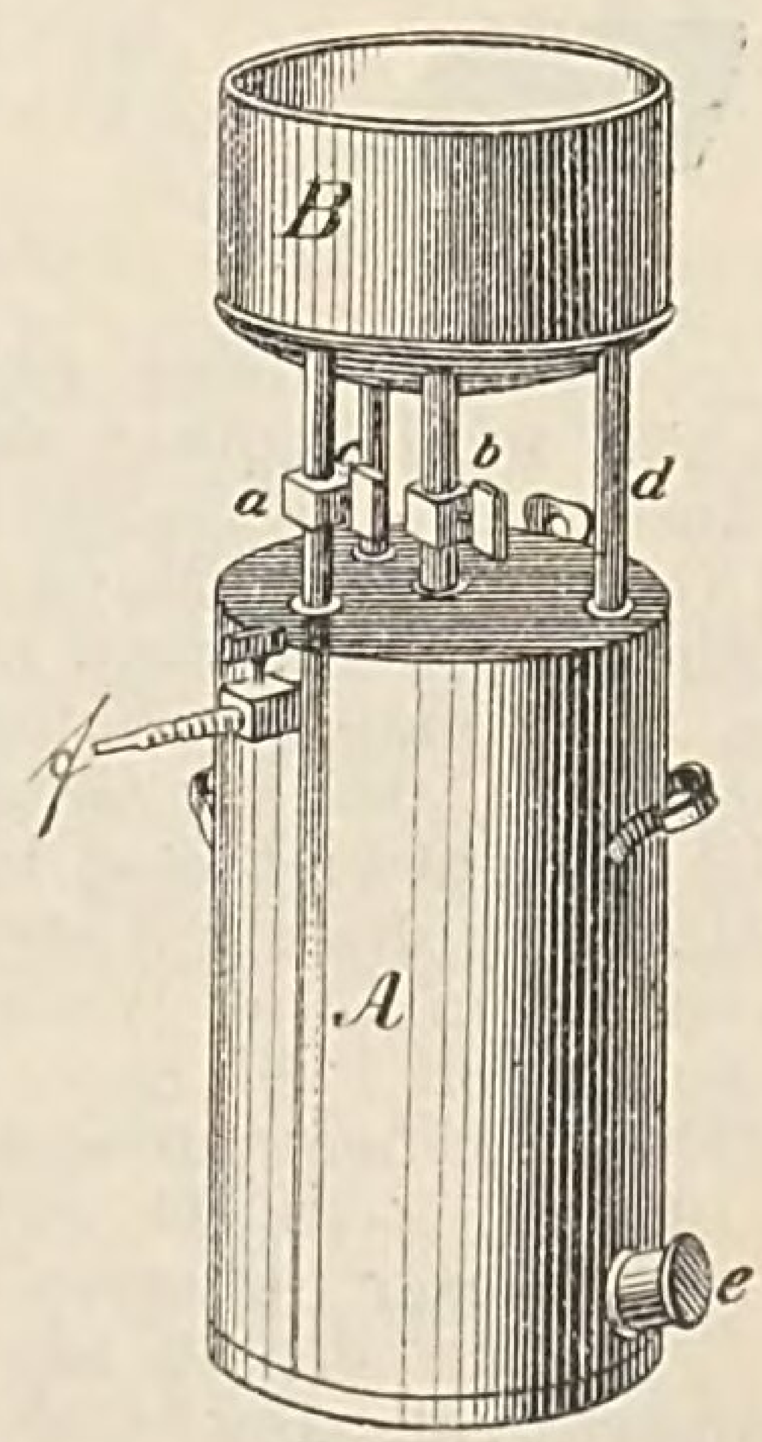
(Fig. 7.)



(Fig. 8.)



(Fig. 9.)

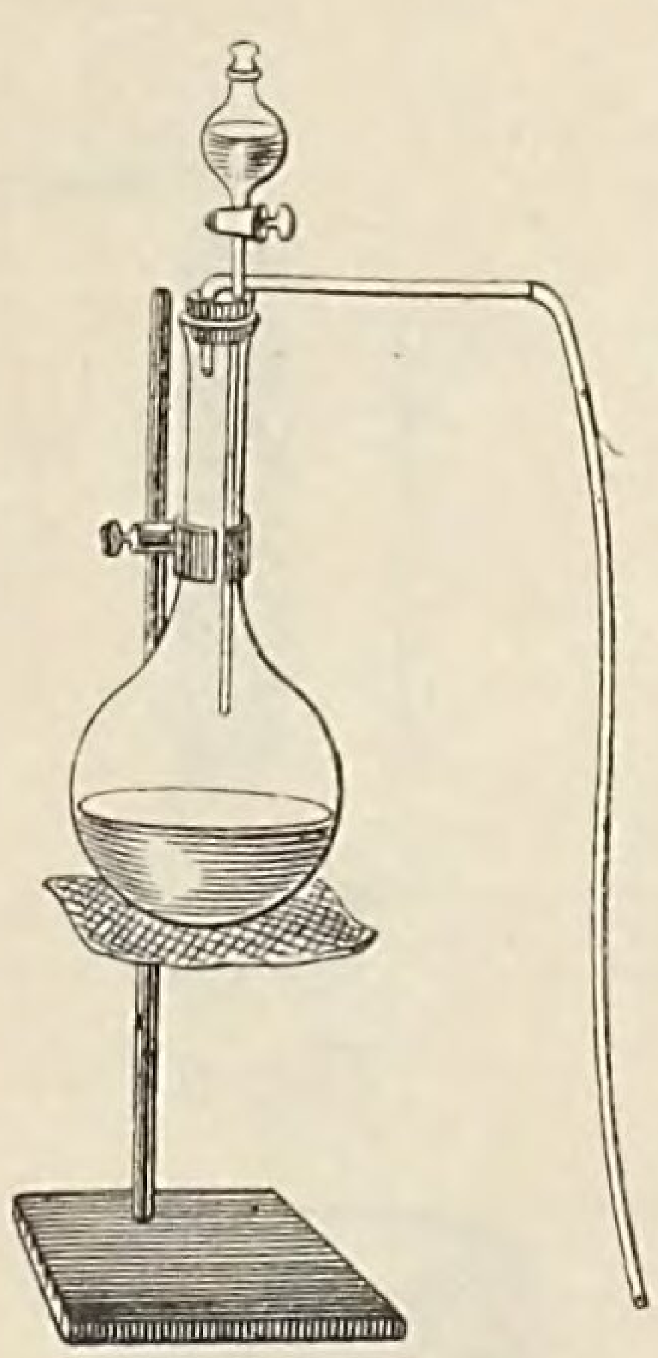


(Fig. 10.)

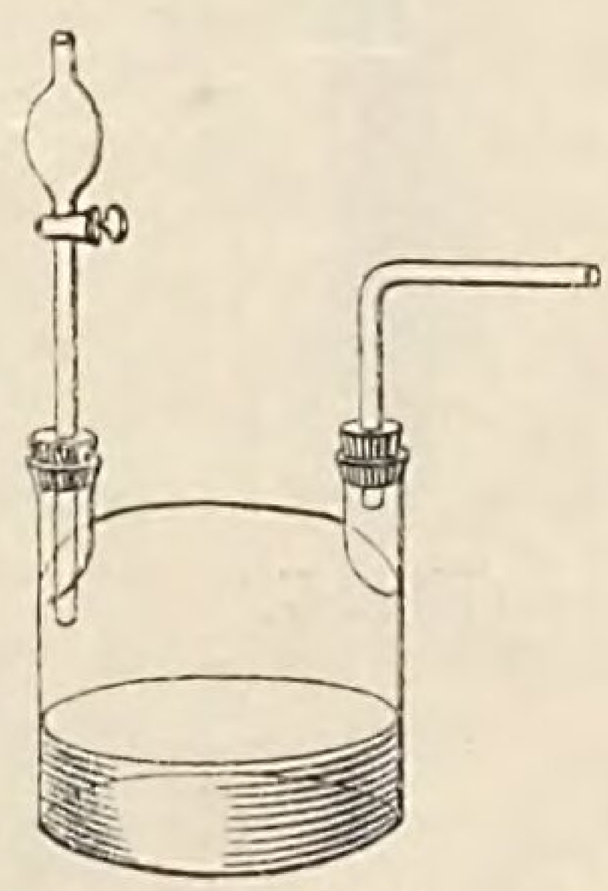
Einwirkung von Flüssigkeiten auf einander oder von Flüssigkeiten auf feste Körper bietet uns das Wasserstoffsuperoxyd bei seiner Einwirkung auf die höheren Sauerstoffverbindungen des Baryums, Mangans etc., dar. Diese Hyperoxyde werden durch schon vorhandenes oder sich bildendes Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, reduziert, indem sich sowohl vom Hyperoxyde als auch vom Wasserstoffsuperoxyd ein Sauerstoffatom loslöst, welch beide Sauerstoffatome dann ein Sauerstoffmolekül, den freien Sauerstoff, darstellen. $BaO_2 + H_2O_2 = BaO + H_2O + O_2$.

Lässt man z. B. durch einen Tropftrichter eine halbprozentige Lösung von Kaliumpermanganat in eine 3 volumprozentige Wasserstoffsuperoxydlösung, welche man mit Ammoniak alkalisch gemacht hat, eintropfen, so erhält man einen Strom reinen Sauerstoffgases. Durch Zufügen von Phosphorsäure (Ansäuern) zum Wasserstoffsuperoxyd kann man sofort den Gasstrom unterbrechen, und durch Alkalischmachen mit Ammoniak lässt sich der Prozess gleich wieder in Gang setzen. Desgleichen kann man eine Kaliumpermanganatlösung in eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung eintropfen lassen, um eine gleichmässige Sauerstoffentwicklung zu erhalten. $2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2$.

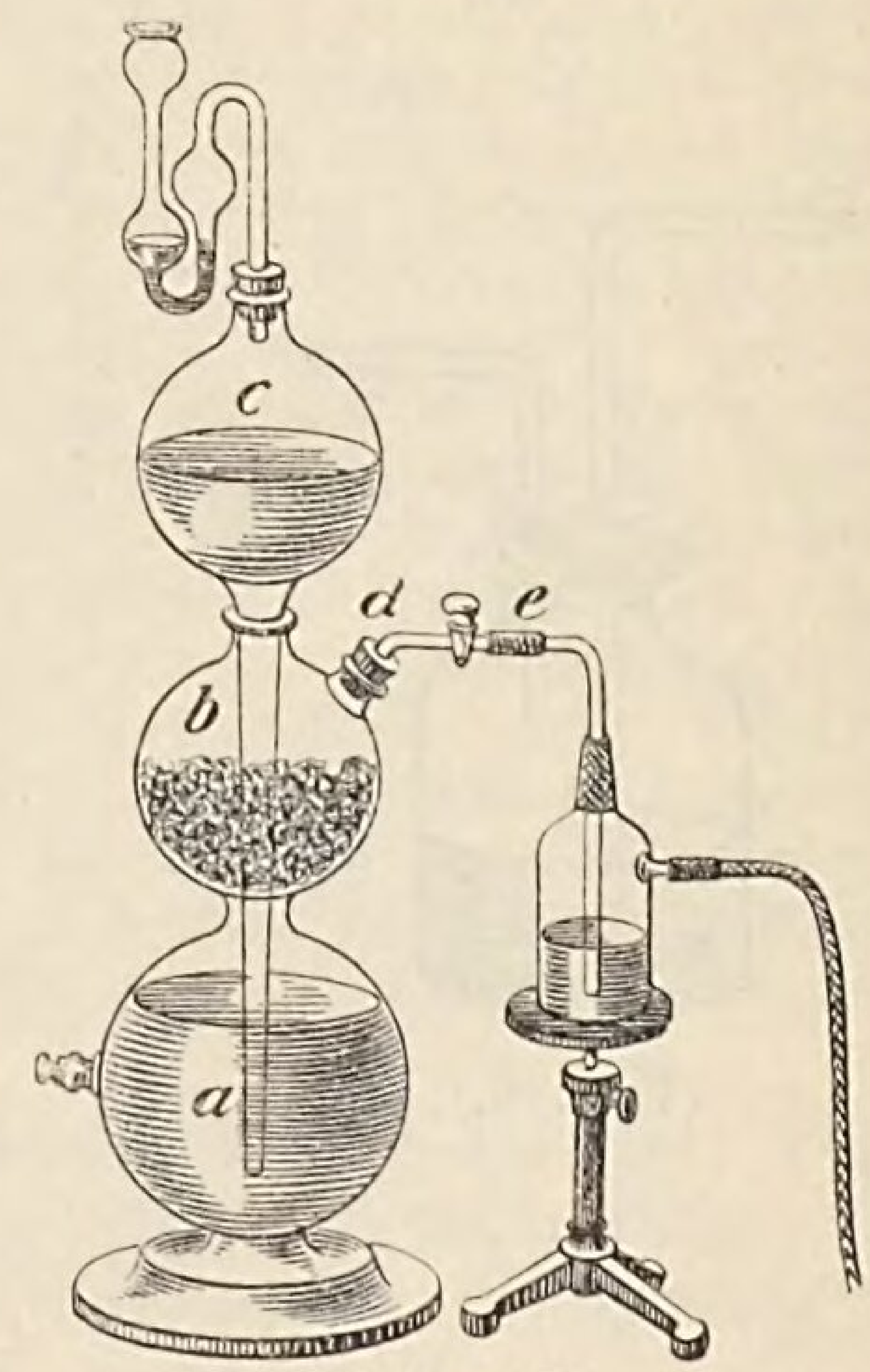
Aus einem Kilo dreiprozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung, einem halben Kilo fünfprozentiger Schwefelsäure und 900 g sechsprozentiger Kaliumpermanganatlösung erhält man gegen 20 l Sauerstoffgas.



(Fig. 11.)



(Fig. 12.)



(Fig. 13.)

Hierzu dient nebenstehender Apparat (Fig. 11 und 12). Ebenso erhält man bequem Sauerstoff durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf ein Gemisch von 2 Gewichtsteilen Baryumsuperoxyd und 1 Gewichtsteile Mangansuperoxyd. Formt man das Gemisch zu festen Stücken, indem man einen Gewichtsteil Gips und etwas Wasser zusezt, so kann man zur Sauerstoffentwicklung den Kippschen Apparat (Fig. 13) benützen, der für Gasentwicklungen äusserst bequem ist, da man hierbei die Gasentwicklung beliebig unterbrechen und wieder in Gang setzen kann. In diesem Apparate kann man durch Einwirkung einer Mischung von einem Liter Wasserstoffsuperoxyd, 3 %, mit 53 ccm roher Salpetersäure (von 1,265 spec. Gew.) auf, zu tafelförmigen Stücken gepressten Chlorkalk bequem und billig Sauerstoff entwickeln. $Ca(OCl)_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$.

Dieser Sauerstoff enthält geringe Mengen Chlor.

Man erhält aus den angegebenen Gewichtsmengen Wasserstoffsuperoxydlösung, Chlorkalk und Salpetersäure (letztere ist zur Beseitigung der Verunreinigung des Chlorkalkes nötig) ca. 18,5 l Sauerstoffgas.

Derartige Methoden giebt es noch mehrere, z. B. Eintropfen von angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd auf Braunstein u. s. w. Der Kippsche Apparat (Fig. 13) besteht aus zwei miteinander verbundenen Glaskugeln a und b, in deren oberen Öffnung eine mit einer lang ausgezogenen Röhre versehene dritte Kugel c luftdicht eingesetzt wird. In die mittlere Kugel bringt man durch einen Tubus d den zu der Gasentwicklung nötigen festen Körper und in die oberste Kugel die zur Gasentwicklung nötige Flüssigkeit. Letztere kommt durch a zu b, worauf das sich bildende Gas durch d entweicht bei geöffnetem Hahne. Schliesst man den Hahn, so verdrängt das sich jetzt entwickelnde Gas die Flüssigkeit aus der Kugel b, welche nach a und von da teilweise nach c gehoben wird. Infolge dessen hört die Gasentwicklung auf, um beim Öffnen des Hahnes sofort wieder zu beginnen, indem die Flüssigkeit wieder nach b fliessen kann.

Für technische und industrielle Zwecke sind diese Sauerstoff-Herstellungsmethoden alle zu teuer, und man hat sich seit langer Zeit bemüht, auf einfache Weise der Luft, diesem gewaltigen Sauerstoffmeere, reinen Sauerstoff zu entnehmen, d. h. denselben von dem darin mit ca. $^4/_5$ gemischten Stickstoffe zu befreien. Da man kein Mittel besitzt, den Stickstoff aus diesem Gasgemische wegzuschaffen, so benützt man zur Sauerstoffgewinnung aus der Luft Körper (Sauerstoffüberträger), welche denselben aufnehmen und bei höherer Temperatur wieder abgeben. Von den hierzu vorgeschlagenen zahlreichen Verfahren hat sich in der Neuzeit vor allem das Barytverfahren (angegeben von Boussignault, verbessert und im grossen zuerst ausgeführt in England von den Gebrüdern Brin) bewährt. Dieses Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Baryumoxyds (Ba O), bei ca. 500—600° C. Sauerstoff unter Bildung von Baryumsuperoxyd ($Ba\,O_2$) aufzunehmen und denselben bei ca. 800° C. wieder unter Zerfall des Baryumsuperoxyds in Baryumoxyd und Sauerstoff abzugeben. $Ba\,O + O = Ba\,O_2$. $Ba\,O_2 = Ba\,O + O$.

Auf diese Weise ist es möglich, mit demselben Quantum Baryt unbeschränkte Mengen Sauerstoff zu gewinnen.

Bei diesem jetzt auch in Deutschland (Berlin Dr. Elkan) ausgeführten Verfahren wird die sorgfältigst durch Leiten über Ätznatron von Wasserdampf, Kohlensäure und Staub befreite Luft (diese Verunreinigungen würden den Baryt bald unwirksam machen) durch, in eisernen Retorten befindliches Baryumoxyd geleitet, welches mittels Generatorgasfeuerung zur mässigen Rotglühhitze erwärmt wird. Dabei wird die gereinigte Luft in raschem Wechsel eingepumpt, dann der frei gewordene Sauerstoff abgesaugt. Durch die eingepumpte Luft wird das Baryumoxyd schnell auf die zur Bildung von Baryumsuperoxyd erforderliche Temperatur abgekühlt, worauf nach einigen Augenblicken die Temperatur wieder steigt, wobei das Baryumsuperoxyd den zuerst aufgenommenen Sauerstoff wieder abgiebt, so dass abwechselnd Sauerstoff aufgenommen und abgegeben wird. Die thätige Pumpe saugt zuerst die Luft und den Stickstoff, die im Raume enthalten sind, aus, worauf erst der indessen frei gewordene Sauerstoff in den Gasometer gepresst wird.

Mit diesem Sauerstoffgase werden schmiedeiserne, nahtlose Cylinder (auf 350 Atmosphären geprüft) derart gefüllt, dass der Sauerstoff auf 100 Atmosphären komprimiert wird, so dass dann eine solche eiserne Flasche von 10 l Inhalt 1000 l Sauerstoffgas von normalem Drucke enthält. Dieser Sauerstoff

ist rein und luftfrei. In der Handhabung sind diese Cylinder sehr bequem. Durch einfache Drehung des dicht schliessenden Verschlusshahnes strömt Sauerstoff aus. Bei Anwendung eines Reduzierventils bleibt der Druck von Anfang bis zu Ende gleich (1000 l Sauerstoff kosten hierbei ca. 10 M.).

Weitere Verfahren zur Sauerstoffgewinnung aus der Luft sind unter anderen dasjenige von Tessié und Motay, wobei der Sauerstoff der Luft mittels Braunstein und Ätznatron, und das Kassner'sche Verfahren, wobei der Sauerstoff mittels bleisaurem Kalke übertragen wird. Auch hat man Sauerstoffgas aus der Luft versuchsweise hergestellt durch Benützung (physikalische Methode) des verschiedenen Verhaltens von Sauerstoff und Stickstoff-Membranen und Lösungsmitteln gegenüber. Sauerstoff diffundiert z. B. schneller aus der Luft durch Kautschukmembranen als Stickstoff, ebenso löst sich Sauerstoff reichlicher im Wasser als Stickstoff. Des weiteren kann Sauerstoff durch Elektrolyse des Wassers, d. i. durch Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom (s. auch bei Wasser) erhalten werden.

Die grösste Sauerstofffabrik der Welt aber sind die grünen Pflanzenblätter, deren chlorophyllführende Zellen die in der Luft befindliche, durch den Lebensprozess der Menschen und Tiere fortlaufend gebildete Kohlensäure unter dem Einflusse des Sonnenlichtes (s. bei Kohlensäure) zerlegen und freien Sauerstoff der Luft zurückgeben, wodurch erst das fortdauernde Leben der Menschen und Tiere ermöglicht wird. Denn eine, mit einer gewissen Menge Kohlensäure erfüllte Luft würde nicht mehr imstande sein, den tierischen Lebensprozess zu erhalten.

Eigenschaften des Sauerstoffes.

Das Sauerstoffgas ist ein farbloses, im reinen Zustande auch geruchloses, atembares Gas ohne Geschmack. Seine Gasdichte*) (specifisches Gewicht) beträgt: (Wasserstoff = 1) 16 oder (Luft = 1) 1,106. Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 1,4296 g; in Wasser ist derselbe wenig löslich (1 Liter Wasser absorbiert bei 0° C. 41,14 ccm Sauerstoff). Bei einem Drucke von 50 Atmosphären (kritischer Druck) und einer gleichzeitigen Temperaturerniedrigung auf — 118° C. (kritische Temperatur) wird der Sauerstoff flüssig. Durch hinreichend gesteigerten Druck lassen sich bei gleichzeitig entsprechender Temperaturerniedrigung alle bekannten Gase zu Flüssigkeiten verdichten; der erhöhte Druck allein reicht also nicht hin zur Verflüssigung eines Gases, sondern es muss gleichzeitig eine entsprechende Temperaturerniedrigung stattfinden.

Diese Temperatur, oberhalb welcher ein Gas durch keinen Druck verflüssigt werden kann, ist für die verschiedenen Gase verschieden und heisst kritische Temperatur. Andererseits gehen alle Flüssigkeiten selbst unter dem stärksten Drucke in den gasförmigen Zustand über, wenn sie über eine bestimmte Temperatur erhitzt werden. Der

*) Die Gasdichte oder das specifische Gewicht der Gase wird bestimmt durch Wägen in verschliessbaren Kolben, welche vorher luftleer gewogen werden, bei bestimmter Temperatur und Druck unter den nötigen Cautelen.

bei der kritischen Temperatur statthabende Druck ist der **kritische Druck**. Oberhalb der kritischen Temperatur sind eben die fortschreitenden Bewegungen der Moleküle zu lebhaft, als dass ihre gegenseitige Anziehung auch bei stärkstem Drucke eine Verflüssigung zur Folge haben könnte.

Die technisch komprimierten Gase sind nur dann im flüssigen Zustande, wenn deren kritische Temperatur über der gewöhnlichen Temperatur liegt, z. B. Kohlensäure. Die Gase, deren kritische Temperatur unter der gewöhnlichen Temperatur liegt, sind nur verdichtet, kondensiert, z. B. Sauerstoff. Das Sauerstoffmolekül besteht aus 2 Atomen Sauerstoff, die sich gegenseitig binden. O = O. Der Sauerstoff ist zweiwertig,*) d. h. er besitzt zwei Affinitätseinheiten, Wasserstoff = 1.

Obwohl sich der Sauerstoff mit (ausgenommen Fluor) allen Elementen verbindet, so ist derselbe doch bei gewöhnlicher Temperatur und im trockenen Zustande durch eine grosse Passivität ausgezeichnet. Wir machen zur Erklärung dieser Thatsache die Annahme, dass die beiden Sauerstoffatome, ehe sie ihre Wirkung äussern können, erst durch eine bestimmte Ursache von ihrer gegenseitigen Bindung gelöst werden müssen. Wären die Sauerstoffatome frei, z. B. in der Luft, so würden sie mit kolossaler Energie sich mit allen anderen Elementen verbinden. Durch die gegenseitige Verbindung der Sauerstoffatome (O) zu Sauerstoffmolekülen (O = O) ist ihre Energie gemildert, und nur so ist es möglich, dass wir in einem Sauerstoffmeere leben können. Der Sauerstoff verbindet sich mit den anderen Elementen meist unter Licht- und Wärmeerscheinungen. (Daher führte der Sauerstoff früher auch den Namen „Feuerluft“.) Diesen Vorgang nennt man **Verbrennung**. Man nennt aber im allgemeinen nicht nur die unter Licht- und Wärmeerscheinung vor sich gehende Verbindung des Sauerstoffes mit anderen Elementen, sondern überhaupt jede unter Licht- und Wärmeerscheinung vor sich gehende Verbindung eines Elementes mit einem gasförmigen Körper Verbrennung; z. B. Antimonpulver verbindet sich (verbrennt) unter Licht- und Wärmeentwicklung mit Chlorgas zu Antimonchlorid. Die Körper, welche sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung verbinden, heissen brennbar. Der Sauerstoff ist nicht brennbar. Die Verbrennung der verschiedensten Körper (Holz, Kohlen u. s. w.) an der Luft beruht also auf ihrer Verbindung mit dem Sauerstoffe der Luft. Die Erkenntnis des Vorganges bei den Verbrennungserscheinungen durch Lavoisier (1774—1781) im Anschlusse an die Entdeckung des Sauerstoffes bildete die Grundlage der wissenschaftlichen Chemie. Da die Verbrennung eine Verbindung eines Körpers

Phlogiston

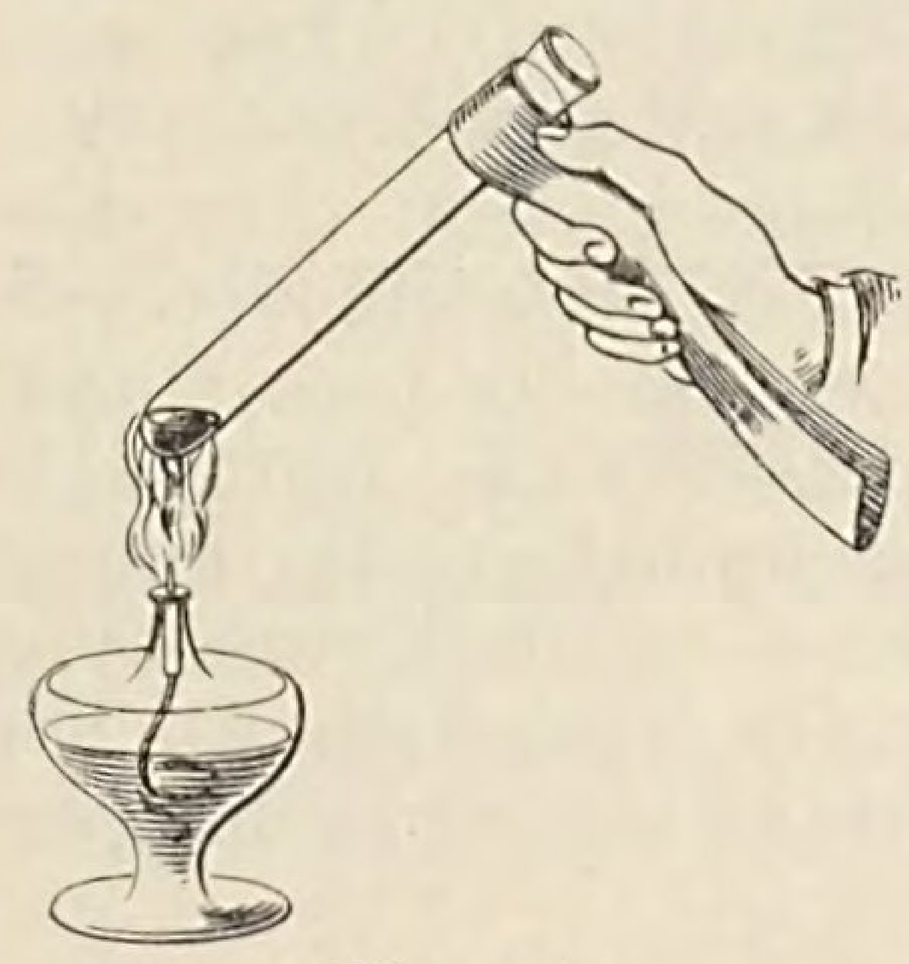
*) Neuere Untersuchungen weisen auf die Vierwertigkeit des Sauerstoffes hin. Dem Sauerstoff käme denn die Formel O ≣ O zu, Wasser wäre eine ungesättigte Verbindung H — O — H, ebenso Wasserstoffsuperoxyd H — O ≣ O — H, dagegen wären z. B. Kohlenoxyd gesättigte Verbindungen C ≣ O ebenso Ag, O. Analogien bilden die übrigen Glieder der Gruppe, wie Schwefel, Selen, Tellur.

mit Sauerstoff ist, so ist das Verbrennungsprodukt immer schwerer als der unverbrannte Körper.

Ist das Verbrennungsprodukt gasförmig, wie z. B. bei unseren Feuerungen, so ist die Verbrennung nur scheinbar ein Vergehen des brennenden Körpers. Fängt man die Verbrennungsgase aber auf, so sieht man, dass dieselben zuzüglich des Gewichtes der Asche mehr wiegen, als das verbrannte Material. Im reinen Sauerstoffgase brennen alle brennbaren Körper (Holz, Schwefel, Phosphor u. s. w.) viel lebhafter und energischer als in der Luft. Glühende Körper, z. B. ein glimmender Span, entflammen im Sauerstoffe mit hellem Lichte. Diese Eigenschaften des Sauerstoffes kann man leicht veranschaulichen, wenn man mehrere Flaschen (Literflaschen) mit Sauerstoffgas füllt. Ein glimmender Span, eingeführt, entflammt und brennt mit glänzendem Lichte. Zieht man ihn heraus, bläst ihn aus, so entflammt er bei nachmaligem Einführen abermals u. s. f., bis aller Sauerstoff verbraucht, und das Produkt der Verbrennung, die Kohlensäure, an seine Stelle getreten ist. Glühende Holzkohle, brennender Schwefel und eben so Phosphor, die in einem, an einem Draht befindlichen Eisenlöffelchen in Sauerstoff eingeführt werden, brennen mit glänzendem Lichte zu Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Phosphorpentoxyd. Eine glühende Eisenspirale verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen zu Eisenoxyduloxyd.

Bei letzterem Experimente bringt man zuerst etwas Sand in die Flasche, damit die abschmelzende Eisenkugel die Flasche nicht zersprengt. Beim Ausführen des Experimentes mit Phosphor hat man wegen dessen, schon bei Reibung auftretende Entzündung Vorsicht anzuwenden. Man schneidet unter Wasser ein kleines Stückchen Phosphor ab, trocknet dasselbe, ohne zu reiben, mit Filtrierpapier ab und hütet sich, dasselbe mit den Fingern zu berühren.

Noch einfacher kann man sich die Wirkung des Sauerstoffes veranschaulichen, wie folgt: Man bringt in ein trockenes Reagenzglas ein paar Messerspitzen von chlorsaurem Kali und erhitzt über der Spiritusflamme. Wenn das Salz zu schmelzen und Sauerstoff abzugeben beginnt, führt man einen glimmenden Span in die Röhre ein, worauf sich derselbe entzündet und mit glänzendem Lichte brennt. Zum Halten des Reagenzglases bedient man sich eines Halters, oder man umwickelt das obere Ende des Glases mit einem mehrfach zusammengelegten Papierstreifen. (Fig. 14.) Beim Ausführen dieser Experimente bemerken wir, dass die einen Körper: Holz, Schwefel und Phosphor mit Flamme, die anderen aber: Kohle und Eisen ohne Flamme brennen. Eine Flamme ist nämlich brennendes Gas. Es brennen deshalb nur solche Körper mit Flamme, welche entweder selbst Gase sind, z. B. Wasserstoffgas, Leuchtgas, oder welche durch die bei ihrer Verbrennung erzeugte Tem-

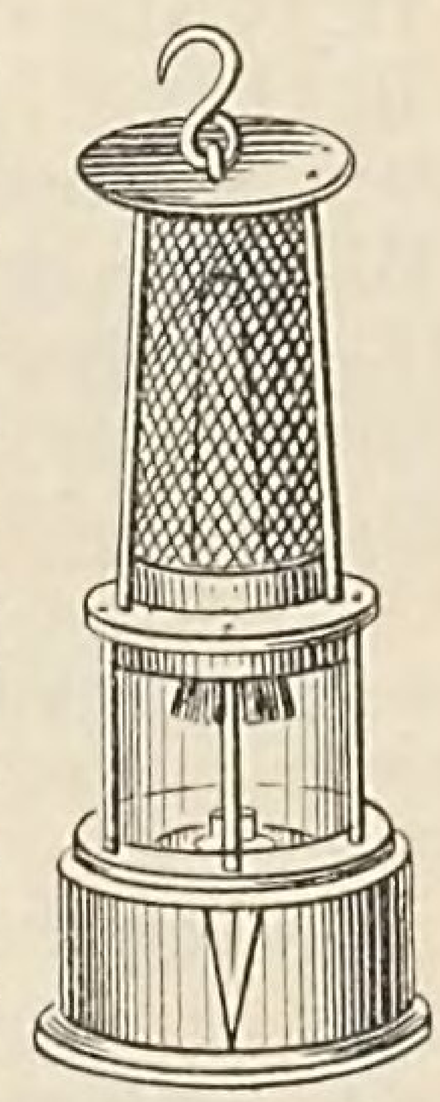


(Fig. 14.)

peratur gasförmig werden (Schwefel) oder gasförmige Zersetzungsprodukte liefern (Holz, Stearin u. s. w.). Die Körper, welche keine gasförmigen Produkte liefern (z. B. Eisen) kommen nur zum Glühen. Während früher bis in das 18. Jahrhundert das Feuer (neben Wasser, Luft und Erde) als ein Element angesehen wurde, wissen wir heute, dass das Feuer lediglich eine den Verbrennungsprozess begleitende Erscheinung ist, indem bei der Verbindung des Sauerstoffes mit brennbaren Körpern ein Teil des Energievorrates dieser Körper in Form von Licht und Wärme auftritt. Unsere wichtigsten Wärme- und Lichtquellen (mit Ausnahme des elektrischen Lichtes) haben ihren Ursprung in den Verbrennungsprozessen.

Die Verbrennungswärme wird in den Dampfmaschinen teilweise in Arbeit umgesetzt. Durch die Verbrennungswärme der Kohle wird das Wasser in Dampf verwandelt, dessen Druck den Kolben der Maschine hebt und die Räder in Bewegung setzt.

Jeder Körper erfordert zur Einleitung seiner Verbindung mit dem Sauerstoffe, zur Entzündung und zum Fortbrennen eine gewisse Temperatur (Entzündungstemperatur und Verbrennungstemperatur). Entzündungstemperatur ist die niedrigste Temperatur, bei der ein brennbarer Körper sich ohne weiteres Zuthun mit Sauerstoff verbindet. Jede Verbrennung muss also eingeleitet werden, indem der Körper an irgend einer Stelle auf die Entzündungstemperatur gebracht wird (Anzünden). Die verschiedenen Körper haben verschieden hohe Entzündungstemperaturen; z. B. genügt zur Entzündung des Schwefelkohlenstoffes ein stark erwärmter Glasstab, während zur Entzündung von Äther eine Flamme notwendig ist. Ein brennender Körper brennt nur so lange fort, bis der im Raume enthaltene Sauerstoff verbraucht ist. Wird letzerer nicht durch Nachströmen von Sauerstoff oder Luft ersetzt, so muss der Körper erlöschen. Andererseits erlöscht aber auch ein brennender Körper, wenn man demselben die zum Brennen nötige Temperatur entzieht, z. B. durch gute Wärmeleiter, wie Metall, abkühlt. Hierauf beruht die Davy'sche Sicherheitslampe und Lampen ähnlicher Konstruktionen.


(Fig. 15.)

Diese bestehen aus einem mit einem Drahtnetze umgebenen Raume, in dem sich eine Flamme befindet. Gase und Dämpfe können wohl durch das Drahtnetz zur Flamme und verbrennen dort, aber die Entzündung kann sich wegen der abkühlenden Wirkung des Metallnetzes nicht nach aussen, z. B. in einen gaserfüllten Raum fortpflanzen. Mit einer solchen Lampe (Fig. 15) kann man, mit brennbarem Gase erfüllte Räume betreten, ohne die Gefahr einer Explosion, z. B. Kohlenschächte mit sog. schlagenden Wettern (das sind explosive Gasgemische aus Grubengas, d. i. Methan mit Luft gemischt) oder Räume, in denen z. B. Gefässe mit Äther u. dgl. zerbrochen sind. Eine Ausnahme hiervon bildet der Schwefelkohlenstoffdampf, der sich schon durch die Wärme des Drahtnetzes entzündet (Entzündungstemperatur 170 °C.). Auch ist die richtige Konstruktion der Lampen, besonders hinsichtlich der Dichtigkeit des Drahtnetzes (140—144 Maschen pro qcm), Dichtung zwischen Drahtnetz und Lampenglas u. s. w. erste Bedingung für deren sichere

Wirkung. Durch die Anwendung des Drahtnetzes geht ca. 20 % Leuchtkraft verloren.

Verbrennlich sind natürlich nur solche Körper, welche sauerstoffaufnahmefähig sind, Kohlenstoff, Schwefel u. s. w., während Körper, welche mit Sauerstoff gesättigt sind (Eisenoxyd, Kohlenstoffdioxyd u. s. w.) nicht brennbar sind.

Unter Feuerlöschen versteht man Operationen, welche entweder durch Abkühlung die Verbrennungstemperatur herabsetzen, z. B. Wasser, oder den Sauerstoff, bezw. die Luft von dem brennenden Körper abschliessen, z. B. Wasserdampf, verflüssigte Gase, wie Kohlensäure, schweflige Säure (sog. Feuerlöschdosen) oder Salzlösungen (auch unlösliche in Wasser suspendierte Körper, Thon, Lehm), welche nach dem Verdampfen des Wassers auf dem brennenden, resp. gelöschten Körper schmelzende Salze oder eine Schichte hinterlassen, die den Luftzutritt hindern (Kochsalz, Borax, Borsäure, Wasserglas, phosphorsaures Natron, wolframsaures Natron u. s. w.) Ebenso wirken Salze, welche bei der herrschenden hohen Temperatur gasförmige Produkte liefern (Salmiak, schwefelsaures Ammonium, doppeltkohlensaures Natrium). Brennende Öle, Petroleum werden am besten durch Bedecken mit Erde, Asche, also durch Luftabschliessung gelöscht. Feuerschutzmittel sind Stoffe, welche, an sich unverbrennlich, den damit imprägnierten Körper, z. B. Holz, um hüllen und so seine Entzündlichkeit herabsetzen.*)

Die lebhaften Wirkungen des Sauerstoffes sind in der Luft dadurch gemildert, dass derselbe mit ca. $^4/_5$ des indifferenten Stickstoffgases verdünnt ist. Der Sauerstoff verbindet sich mit vielen Körpern ohne Feuererscheinung. Im Gegensatze zur Verbrennung nennt man diesen Vorgang Oxydation. Der mit Sauerstoff verbundene Körper heisst ein Oxyd („oxydiert“, beim Eisen auch „gerostet“). Bis über den Schmelzpunkt erhitzte Metalle verbinden sich langsamer (Blei, Zinn) oder schneller (Zink) mit dem Sauerstoffe der Luft. Die resultierenden Verbindungen sind erdige Körper (Bleioxyd, Zinnoxyd), im gewöhnlichen Leben „Aschen“ genannt, z. B. Zinnasche.

Diese Oxyde nannte man früher Metallkalke. Man hielt sie vor der Entdeckung des Sauerstoffes für Metalle, die gleichsam ihres Lebenselementes, des nur in der Einbildung existierenden φλόγιστον, beraubt seien.

Oxydationserscheinungen sind stets von einer geringeren oder grösseren Wärmeentwicklung begleitet. Einen Körper mit Sauerstoff verbinden heisst man oxydieren, sauerstoffabgebende Körper, welche man an Stelle des freien Sauerstoffes dazu benützt, heissen Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. Im Gegensatze hierzu nennt man den Prozess der Sauerstoffentziehung Desoxydation oder Reduktion (desoxydieren oder reduzieren, von reducere, zurückführen bis auf das Element oder eine sauerstoffärmere Verbindung). Oxydation und Reduktion spielen in der Chemie und in der chemischen Technologie eine grosse Rolle, Oxydationen, z. B. beim Bleichen, Reduktionen, z. B. bei

*) Als Feuerlöschmittel können in der Praxis natürlich nur solche Körper benützt werden, welche möglichst indifferent sind, d. h. die zu löschenden Körper nicht zerstören.

der Metallgewinnung, so bei der Gewinnung des Eisens aus Eisenoxyd mittels Kohle, wobei die Kohle infolge ihrer grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff denselben an sich reisst, sich oxydiert, während das Eisenoxyd zu Eisen reduziert wird.

Beim Schmelzen von Blei, Zinn, wird z. B. auf die Oberfläche der geschmolzenen Metalle, Kohle oder kohlenstoffhaltige Körper, z. B. Talg, gegeben, damit der Kohlenstoff die an der Oberfläche gebildeten Oxyde reduziere.

Manche Metalle, welche sich beim Erhitzen an der Luft oxydieren, also Sauerstoff aufnehmen, wie z. B. Quecksilber (Verbindung, Synthese) geben denselben bei höherer Temperatur wieder ab (Trennung, Analyse). $Hg + O = HgO$. — $HgO = Hg + O$. Während die nichtmetallischen Körper, Metalloïde, bei ihrer Oxydation meist Oxyde mit saurem Charakter geben, Säureanhydride, z. B. Phosphorpentoxyd, welche mit Wasser Säuren bilden (Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w.), erhält man bei der Oxydation der Metalle zumeist Oxyde mit basischen Eigenschaften, welche mit Wasser Hydroxyde (Basen) bilden. Durch Vereinigung der sauren Oxyde mit basischen Oxyden entstehen Salze. Bei Oxydationen entstehen auch Oxyde mit indifferentem Charakter (sogenannte indifferente Oxyde), welche mit Wasser weder Säuren noch Basen bilden (z. B. Stickstoffoxyd, Baryumsuperoxyd). Der Sauerstoff verbindet sich mit den verschiedenen Körpern in verschiedenen Verhältnissen, die verschiedenen Körper haben verschiedene Oxydationsstufen. Diese werden mit den Benennungen Suboxyd, Oxydul, Oxyd, Oxyduloxyd, Dioxyd, Hyperoxyd, Superoxyd oder Peroxyd, auch durch Anhängen des Wortes „Säure“, z. B. Überchlorsäure, und die niedrigeren Oxydationsstufen durch Anhängen der Silbe „ig“ oder „unter“, z. B. schweflige Säure, unterschweflige Säure bezeichnet. Z. B. Silbersuboxyd, $Ag_4 O$, Kaliumoxyd, $K_2 O$, Kaliumsuperoxyd, $K_2 O_2$, Eisenoxydul, $Fe O$, Eisenoxyd, $Fe_2 O_3$, Eisenoxyduloxyd, $Fe_3 O_4$, Stickstoffdioxyd, $N O_2$, schweflige Säure, $S O_3 H_2$, Schwefelsäure, $S O_4 H_2$, unterschweflige Säure, $S_2 O_3 H_2$, u. s. w. Die in Wasser löslichen Hydroxyde erteilen demselben einen laugenhaften Geschmack, verändern Pflanzenfarben, z. B. gerötetes Lakmuspapier, ändern sie in Blau, Curcumafarbstoff bräunen sie. Säuren dagegen röten blaues Lakmuspapier. Die neutralen Salze der Alkalien verhalten sich indifferent gegen Pflanzenfarben.*) Manche Körper können sich ohne äusseres Dazuthun von selbst unter Licht- und Wärmeentwicklung mit Sauerstoff verbinden; sie entzünden sich an der Luft (Selbstentzündung). Solche Körper sind z. B. Phosphorwasserstoff, Zinkmethyl, fein ver-

*) Lakmus ist der eigentlich violette, durch Alkalien gebläute Farbstoff einer Flechte lacca musci. Derselbe ist, mit Kreide u. s. w. vermischt und in Form von kleinen Würfelchen im Handel. Mit Wasser (1:5) ausgezogen und filtriert, mit Schwefelsäure neutralisiert, erhält man die Lakmustinktur, durch Tränken von Papierstreifen in derselben das Lakmuspapier. — Curcurmpapier wird aus der, den gelben Farbstoff des Curcumawurzelstockes enthaltenden weingeistigen Lösung (1:10) (Curcumatinktur) bereitet, wie das Lakmuspapier.

teiltes Eisen, fein verteilte Kohle, wie solche z. B. durch Glühen von weinsaurem Blei in Verbindung mit fein verteiltem Blei erhalten wird. Letztere Körper heissen Pyrophore. Sie entzünden sich beim Zutritte der Luft, doch verlieren manche dieser Körper diese Eigenschaft durch starkes Erhitzen. Man muss annehmen, dass diese Körper in so fein verteiltem Zustande vorhanden sind, dass sie direkt bei Berührung mit den Sauerstoffmolekülen der Luft, vielleicht nach vorhergehender' Verdichtung desselben auf ihrer Oberfläche, wobei sich Wärme entwickelt, sich mit denselben energisch verbinden. Die dabei erzeugte Wärme steigert sich bis zum Erglühen der Körper. Die Selbstentzündung kohlenstoffhaltiger Körper hat ihre Ursache teils in physikalischen, teils in chemischen Prozessen.

Alle festen Körper haben das Vermögen, Gase auf ihrer Oberfläche zu verdichten. Hierbei findet infolge der Verdichtung Wärmeentwicklung statt, welche die Verbindung der organischen Körper mit dem Sauerstoff herbeiführt. Wenn sich dann die durch den Oxydationsvorgang gebildete Wärme ansammelt, schreitet der Prozess bis zur Entzündungstemperatur fort. Bei gewissen Körpern (Heu, Tabak) spielen auch die Bakterien, welche Gährungsprozesse einleiten, wobei auch eine grosse Wärmeentwicklung stattfindet, eine Rolle. Ausserdem ist die molekulare Struktur des Körpers, seine Verteilung, ausserdem Ventilation, Massenwirkung, Temperatur und Feuchtigkeit von grossem Einflusse. Selbstentzündung hat man besonders beobachtet bei Steinkohle, Heu, Tabak, ölhaltigen Lumpen (Leinöl, Rüböl), Flachs, Hanf, Seide (mit Fett beschwert). Verhütungsmassregeln sind Beobachtung der Temperatur, Abhaltung von Feuchtigkeit. Die Bildung einer pyrophorischen Kohle spielt bei der Selbstentzündung des Heu's eine Rolle. Bei feucht eingebrachtem Heu z. B. findet, wenn dasselbe in grossen Haufen aufgetragen ist, eine Art Gährung statt. Hierbei wird soviel Wärme entwickelt und angesammelt, dass das Heu zu dampfen beginnt, und es oft im Inneren dieser Haufen bis zur Verkohlung kommt (Temperatur 300° C.). Dieser Kohle kommen pyrophorische Eigenschaften zu, infolge deren sie sich unter günstigen Bedingungen (Zutritt der Luft) von selbst entzünden kann. Ebenso haben Kohlen z. B. Steinkohlen, die Eigenschaft, den Sauerstoff der Luft auf ihrer Oberfläche zu verdichten. Die hierbei und bei der stattfindenden Oxydation gebildete Wärme kann sich bei Anhäufung grösserer Kohlenmassen in Anbetracht der schlechten Wärmeleitung der Kohlen bis zur Selbstentzündung der Kohlen steigern. Ebenso findet Selbstentzündung statt bei Körpern, welche Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, wenn solche fein verteilt sind, also eine grosse Oberfläche darbieten. So können die Öle, welche Sauerstoff aufnehmen, z. B. Leinöl, wenn dieselben mit Sägespänen gemischt oder auf damit durchtränkter Wolle (Putzwolle) der Luft ausgesetzt sind, Anlass zu Selbstentzündung geben. Lässt man z. B. Lumpen, mit welchen ein Fussboden geölt wurde, in etwas grösserer Menge in Haufen an der Luft liegen, so kann in einigen Stunden bereits Selbstentzündung stattfinden.

Im Gegensatze zur Verbrennung und zur raschen Oxydation durch freien Sauerstoff oder Sauerstoff abgebende Körper steht die sogenannte langsame Verbrennung, wobei ein Körper weit unter seiner Entzündungstemperatur sich ohne Licht- und mit sehr geringer Wärmeentwicklung langsam mit Sauerstoff verbindet. So kann sich der Phosphor, dessen Entzündungstemperatur bei ca. 60° C. liegt, an der Luft schon bei 10° C. langsam zu phosphoriger Säure oxydieren. Bei diesen langsamen Verbrennungen spielt das Wasser (Eisen

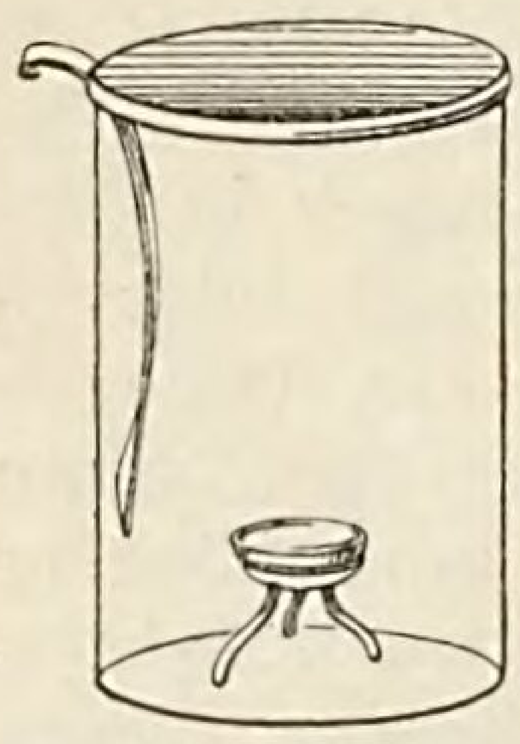
oxydiert sich z. B. nur an feuchter Luft) eine grosse Rolle. Man kann sich diesen Vorgang vorstellen als eine Wirkung der lebhaft oxydierenden Hydroxyle, das sind, nur mit einem Wasserstoffatome beladene Sauerstoffatome.*) $H_2O + O = 2(HO)$. Diese Hydroxyle können im freien Zustande nicht bestehen; $2(HO) = H_2O + O$. Z. B. Zink, besonders in fein verteiltem Zustande, oxydiert sich in feuchter Luft oder in Wasser beim Schütteln mit Luft. $Zn + H_2O + O = Zn(OH)_2 =$ Zinkhydroxyd. Auch spielen bei diesen langsamen Verbrennungen Substanzen, welche entweder bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur die unter gewöhnlichen Umständen nicht stattfindende Verbindung zweier Körper bewirken, sogenannte Sauerstoffüberträger, eine grosse Rolle. Wir stellen uns vor, dass diese Körper, welche, ohne selbst verändert zu werden, nur durch ihre Gegenwart zu wirken scheinen (Kontaktprozesse), die Eigenschaft haben, den Sauerstoff auf ihrer Oberfläche energisch zu verdichten und so zu Oxydationen zu befähigen. Auch selbst in Oxydation befindliche Körper können als Sauerstoffüberträger wirken und auf diese Weise Körper, die sonst mit Sauerstoff eine Verbindung nicht eingehen, zur Oxydation veranlassen. In vielen Fällen finden die Kontaktprozesse ihre Erklärung in der Bildung von Zwischenprodukten, die dann aufeinander einwirken.

Auch Zersetzungen können durch die Gegenwart eines dritten Körpers eingeleitet werden (katalytische Prozesse). Solche Körper sind fein verteilte Metalle, Kohle, poröse Körper, in Oxydation befindliche Körper, z. B. faulendes Holz, Humus, auch kleine Lebewesen, Bakterien. Ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas, welches sich gewöhnlich erst bei Annäherung einer Flamme oder durch den elektrischen Funken zu Wasser verbindet, vereinigt sich beim Leiten über Platinschwamm oder beim Einhängen einer erwärmten Platinspirale. Durch die hierbei entstehende Wärme kommt die Platinspirale dann zum Glühen. Hierauf gründet sich das Döbereinsche Feuerzeug (s. bei Wasserstoff). In hohem Grade besitzt das fein verteilte Platin (Platinschwamm, Platinmoor) die Eigenschaft, den Sauerstoff auf seiner Oberfläche zu verdichten und dadurch in einen Zustand grosser chemischer Thätigkeit zu versetzen (Ozonbildung). Hierbei kann das Platin das 200- bis 250fache seines Volumens Sauerstoff aufnehmen und verdichten mit einer Kraft, die dem Drucke von 80—100 Atmosphären gleich ist.

In fein verteiltem Zustande ist Platin ein wirksamer Sauerstoffüberträger; so werden Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure, Ammoniak zu Salpetersäure, Alkohol zu Essigsäure u. s. w. oxydiert. Eine solche

*) Feuchter Sauerstoff, bez. Luft, ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und wirkt ein sauerstoffhaltiges Wasser stark oxydierend auf faulende Stoffe und vernichtend auf Mikroorganismen; daher besonders Flüsse mit starkem Gefälle vorzügliche Oxydationsmittel bilden, feuchte Luft desinfizierend wirkt, worauf die Bedeutung des längere Zeit fortgesetzten Lüftens von Räumen beruht.

durch Platin herbeigeführte Oxydation ist sehr instruktiv und kann leicht veranschaulicht werden durch Oxydation verdünnten reinen Alkohols zu Essigsäure bei Gegenwart von Platin. Man giebt in ein etwas geräumiges Becherglas etwas, mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnten Alkohol, so dass der Boden des Glases ungefähr einen Centimeter bedeckt ist. In ein auf einem gläsernen Dreifuss stehendes Schälchen giebt man etwas mit Wasser befeuchteten Platinmoor (Fig. 16.) Man bedeckt das Becherglas mit einer Glasplatte, erwärmt gelinde, damit der Weingeist zu verdampfen anfängt. Kaum ist dies geschehen, so beginnt schon die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure, was leicht sichtbar wird, wenn man vorher einen Streifen mit Wasser angefeuchteten blauen Lakmuspapiers in das Glas gehängt hat. Das angefeuchtete Lakmuspapier wird durch die entstandenen Essigsäuredämpfe gerötet.


(Fig. 16.)

Diese Sauerstoffübertragung spielt in der Natur und in der Industrie eine grosse Rolle, z. B. in der Schnellessigfabrikation, wobei der Sauerstoff durch die Essigsäurebakterien auf den verdünnten Alkohol übertragen wird.

Die langsame Verbrennung spielt in der Natur die grossartigste Rolle; sie ist die Ursache der ungeheuren Veränderungen, die wir täglich um uns vorgehen sehen; sie ist die Bedingung der Erhaltung unseres Lebens, weshalb der Sauerstoff auch den Namen „Lebensluft“ erhalten hat. Wie Menschen und Tiere der langsamen Verbrennung ihr Leben verdanken, so ist dieselbe auch der Atmungsprocess der Erde. Hierdurch werden alle des Lebens beraubten tierischen und pflanzlichen Organismen (Leichen, Pflanzenreste) in einfachere Verbindungen zurückgeführt (Verwesung), hauptsächlich in Kohlendioxyd und Wasser, nebst Schwefelsäure, Salpetersäure und salpetrige Säure (Salpeterbildung) und so in Formen gebracht, in denen sie aufs neue in den Kreislauf des Lebens eintreten können.

So kehrt der alles organische Leben bildende Kohlenstoff als Kohlendioxyd in die Luft zurück, um von da in den Kreislauf einzutreten und an der Bildung neuer Lebensformen teilzunehmen. Das Kohlenstoffdioxyd oder die Kohlensäure wird von den Zellen der grünen Pflanzenteile zersetzt unter Einwirkung des Sonnenlichtes und der Kohlenstoff zur Bildung von Eiweisskörpern, Stärkmehl, Zucker u. s. w., kurz zum Aufbau des Pflanzenkörpers verwendet. Der Tod, das scheinbare Vergehen von Organismen ist hiermit nur eine Formänderung, eine Quelle für neue Formen. Die langsame Verbrennung, wobei zahlreiche Sauerstoffüberträger, besonders niedere Lebenwesen, Bakterien,*) eine

*) Bakterien sind Zellen, deren Leben auf andere Organismen angewiesen ist. Dieselben führen organische Verbindungen, z. B. Eiweisskörper in niedere Verbindungen über; sie spielen eine wichtige Rolle bei der Verwesung, bei der Fäulnis, ebenso als Krankheitserreger.

Das Verderben von Nahrungsmitteln, eingekochten Früchten u. dgl. beruht auf einem Zersetzungsprozess, den dieselben infolge der Lebensthätigkeit niederer pflanzlicher Organismen, Schimmelpilze, Hefen und Bakterien erleiden. Werden die zahllosen, dem blossen Auge unsichtbaren Lebewesen, welche sich überall befinden, durch antiseptische Mittel, durch Siedhitze unschädlich gemacht, und wird weiteres Eindringen derselben verhindert, so ist ein Verderben nicht möglich. (Conservierung durch Keimfreimachen, Sterilisieren.) Diese kleinsten Lebewesen haben eine ungeheure Bedeutung für den ganzen Haushalt der

grosse Bedeutung haben, spielt eine grosse Rolle bei der Selbstreinigung des Bodens, der Flüsse, der Verwesung der Abfallstoffe. An diese Stoffänderungen und die beständige Thätigkeit der Bakterien werden wir täglich erinnert, beim Faulen des Obstes, des Fleisches u. s. w.

Im menschlichen Körper ist der Sauerstoff im freien Zustande eine Bedingung seiner Existenz. Ohne freien Sauerstoff ist das Leben der Menschen und Tiere keinen Augenblick denkbar. (Erstickung.) Der Mensch bedarf täglich zur Atmung 800 gr (oder 560 l) Sauerstoff, den er der Luft entnimmt.

Der Sauerstoff verbindet sich (langsame Verbrennung) mit den elementaren Bestandteilen der Nahrungsstoffe, verbrennt den Kohlenstoff und Wasserstoff des Eiweiss, der Stärke, des Fettes, des Zuckers zu Kohlensäure und Wasser, und ist die hierbei stattfindende Wärmeentwicklung die Quelle der tierischen Wärme, die unseren Körper auf 37,0° C. erhält. Als Sauerstoffüberträger wirken hier die lebenden Zellen (Kontaktwirkung). Bei der Oxydation der zur täglichen Nahrung unbedingt notwendigen 117 gr Eiweiss, 263 gr Stärkmehl und 120 gr Fett, werden 2800 Wärmeeinheiten = Kalorien*) erzeugt. Die Sauerstoffaufnahme im menschlichen Körper geschieht durch die Lungen (Atmung, Einatmung, Respiration), die langsame Verbrennung findet im Blute, in den Muskeln und in den Geweben statt; die Verbrennungsprodukte, hauptsächlich Kohlendioxyd und Wassergas, werden teils durch die Lungen (Ausatmung), die Haut (Transspiration) und die Nieren (Harn) ausgeschieden Das mit Sauerstoff beladene hellrote Blut heist arterielles, das mit Kohlendioxyd beladene dunkle Blut, venöses Blut.

Da nur bei der vollständigen Befriedigung des normalen Sauerstoffbedarfs die normalen Funktionen des menschlichen und tierischen Körpers statthaben, so ist die reichliche Sauerstoffzufuhr (Luft) und die Entfernung der mit Ausatmungsprodukten (Kohlendioxyd) beladenen Luft (Ventilation) eine unerlässliche Notwendigkeit. Trotz seiner geringen Löslichkeit in Wasser genügt der in den Gewässern absorbierte Sauerstoff (Luft) doch zur Unterhaltung des Lebensprozesses der darin lebenden Tiere, Fische u. dgl.

Verdichteter Sauerstoff (bezw. Luft), in eine Flamme oder einen brennenden Körper geblasen, bewirkt eine vollständigere Verbrennung, somit eine intensivere Wärmeentfaltung. Dies benützt man bei Anwendung des Lötrohres, des Gebläses, des Blasbalges. Erwärmter Sauerstoff, bezw. Luft, begünstigt ebenfalls die Verbrennung. Sie wird angewendet bei der Vorwärmung der Luft, bei Feuerungen und

Natur und des Menschen. Sie sind die Vermittler der meisten Zersetzungen, der Fäulnis, der Verwesung, wodurch die organischen Körper zerfallen und durch Umwandlung in Kohlensäure, Ammoniak und Wasser wieder in den Kreislauf des Lebens zurückgeführt werden.

Gewisse Bakterien sind imstande, in gemeinsamer Thätigkeit mit den Wurzeln der Leguminosen den in unermesslichen Mengen in der Atmosphäre vorhandenen freien, in diesem Zustande für die Pflanzen nutzlosen Stickstoff, zu wertvollen Pflanzenprodukten zu verarbeiten (Mehrung des Stickstoffkapitals der Landwirtschaft durch Anbau von Leguminosen).

*) Eine Kalorie drückt die Wärmemenge aus, womit 1 kg Wasser von 0 ° C. auf 1 ° C. erwärmt werden kann. Die Sonne hat z. B. durch die täglich auf der Erdoberfläche auftretende Strahlung ca. 3 Trillionen Kalorien.

Lichtquellen, z. B. den Regenerativgaslampen. Durch Erhitzung wird die Bindung oder die Kraft, welche die beiden Sauerstoffatome zusammenhält, gelockert, bezw. geschwächt; es findet eine Lockerung des Atomverbandes statt. Während der gewöhnliche Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur den meisten Körpern gegenüber ein sehr träges Verhalten zeigt, wirkt derselbe sehr energisch, wenn er von den Sonnenstrahlen belichtet ist. Belichteter Sauerstoff kommt zur Anwendung beim Bleichen von Farbstoffen, z. B. in Leinewand, Wolle und anderen Geweben, im Wachs; derselbe ist die Ursache des Bleichens von gefärbten Kleiderstoffen, organischen Farben u. s. w.

Es ist nicht immer notwendig, dass bei Oxydationen das Sauerstoffmolekül in Atome gespalten wird, der Sauerstoff ist auch direkt als Molekül verbindungsfähig, z. B. Hämoglobin bildet mit molekularem Sauerstoff Oxyhämoglobin. Es ist dies kein Oxydationsprodukt, da es schon bei Druckverminderung wieder zerfällt. Bei vielen Oxydationprozessen werden übrigens, wie schon früher erwähnt, nicht die Sauerstoffatome des Sauerstoffmoleküls gespalten, sondern die viel leichter spaltbaren Atome des Wassers. Die Thatsache, dass der molekulare Sauerstoff auf viele Körper ohne Einwirkung ist, dieselben nicht oxydiert, welche durch Sauerstoff abgebende Körper, verschiedene Oxydationsmittel, auch durch belichteten Sauerstoff energisch oxydiert werden, erklärt man sich durch die Annahme, dass im ersteren Falle die Sauerstoffatome (O) durch ihre gegenseitige Bindung (Sauerstoffmoleküle) O = O in ihrer Wirkung auf fremde Körper beschränkt sind, während im Momente des Entstehens (status nascendi), der Abspaltung aus sauerstoffhaltigen Körpern freie Sauerstoffatome auftreten, welche bei Gegenwart oxydabler Körper sich mit diesen verbinden, ehe sie eine gegenseitige Bindung miteinander eingehen. Solche Verhältnisse finden wir auch bei anderen Elementen wieder, und es muss wohl unterschieden werden zwischen atomistischem (O) und molekularem Sauerstoff (O = O). Ebenso muss berücksichtigt werden, dass trockener Sauerstoff, wie bereits früher erwähnt, anders wirkt als Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser. Der träge molekulare Sauerstoff muss also gleichsam erst aktiviert werden (Wasser, Licht, Wärme, Elektricität u. s. w.), will man sich dessen Wirkungen bedienen.

Verwendungen des Sauerstoffgases.

Während zu den wichtigsten Prozessen des Lebens, des Wärme- und Lichtbedarfes der Sauerstoff der Luft von der Natur in reichem Masse dargeboten wird, findet das reine Sauerstoffgas vielfache Verwendung, besonders seit dasselbe in comprimiertem Zustande zu beziehen ist. Denn alle Prozesse, die sonst mittels des Sauerstoffes der Luft ausgeführt werden, vollziehen sich rascher und intensiver in reinem Sauerstoffgase. In der Chemie dient der Sauerstoff zur Verbrennung schwer verbrennender Körper, in der Medizin zu Inhalationen, in der Technik benützt man ihn zur Erzeugung hoher Temperaturen, indem er in die Feuerung, bezw. Gasflammen eingeführt wird, so in der Metallurgie,

beim Schmelzen schwer flüssiger Metalle (Gussstahlfabrikation), beim Glasschmelzen, Glaslöten, bei der Herstellung wasserfreier Schwefelsäure. Er findet weiters Anwendung in der Gasfabrikation (Leuchtgasreinigung), zum Altmachen des Weines, zur Erzeugung hellster Lichtquellen, indem man Gasflammen von intensivster Hitze Wasserstoff-Sauerstoff (Knallgasgebläse), Leuchtgas mit Sauerstoff, Kohlenoxydgas mit Sauerstoff auf Kalkcylinder (Drummond'sches Kalklicht) oder Leuchtkörper aus Zirkonerde (Zirkonlicht) leitet.*)

Diese Erden (Kalk-, Zirkonerden u. a.) besitzen im glühenden Zustande ein grosses Lichtemissionsvermögen.

Während indes der Kalk in kurzer Zeit dieses Vermögen einbüsst, also öfters ausgewechselt werden muss, so ist dies bei der Zirkonerde nicht der Fall. Diese Apparate bestehen im wesentlichen aus zwei ineinander gesteckten Röhren, von denen die äussere zur Zuführung des brennbaren Gases, die innere zur Sauerstoffzuleitung dient. Die Flamme wird dann gegen einen kugelförmigen Körper aus Kalk- oder Zirkonerde geleitet. Der reine Sauerstoff ist noch vieler Verwendungen fähig, da durch die allgemeinere Verwendung des Sauerstoffes zu Heizzwecken u. s. w. an Stelle des durch Stickstoff so sehr verdünnten Luftsauerstoffes vorteilhaftere Verbrennungen erzielt werden können.

Freier Sauerstoff unterscheidet sich von anderen Gasen und wird vor allem daran erkannt, dass dieses Gas einen glimmenden Span entzündet. Ferner wird derselbe von Chromchlorürlösung und alkalischer Pyrogallussäurelösung**) heftig absorbiert. Letztere Lösung wird dadurch gebräunt. Diese Substanzen dienen zur Bestimmung des Sauerstoffes in Gasmengen, wobei aus der Volumenabnahme des in einer graduierten Röhre befindlichen, von Kohlensäure befreiten Gasgemisches, die Sauerstoffmenge berechnet wird. In seinen Verbindungen wird der Sauertoff bestimmt durch die Menge Wasser, welche er bei seiner Verbindung mit Wasserstoff liefert, aus der Menge Chlor, welche er aus Chlorverbindungen frei macht, aus der Differenz u. s. w. Zur Absorption von Sauerstoff dient auch Chromoacetat.

Ozon.***) — O_3.

(Auch aktiver Sauerstoff genannt.)

Molekulargewicht: $O_3 = 48$.

Die Thatsache, dass ein und derselbe elementare Körper unter gewissen Umständen mit bedeutend verschiedenen physi-

*) Feste Körper beginnen bei 400 ° C. im Dunkel schwach zu leuchten (dunkelgraue Glut), bei 600 ° Rotglut, bei 900—1000 ° Weissglut. Gase werden bei 1500—2000° noch nicht leuchtend; die Leuchtintensität ist um so grösser, je höher die Temperatur des Licht ausstrahlenden Körpers.

**) Ein Teil Kaliumhydroxyd, zwei Teile Wasser; und ein Teil Pyrogallussäure, 5 Teile Wasser, gemischt.

***) Von ὄζειν, „riechen".

kalischen und chemischen Eigenschaften auftreten kann, erklärt man durch die Annahme, dass die Moleküle desselben jeweilig aus einer verschiedenen Anzahl von Atomen bestehen. Diese Erscheinung heisst man Allotropie.*) Die Bindung der gleichartigen Atome kann eine verschieden feste sein. Die gleichen Verhältnisse finden wir auch bei zusammengesetzten Körpern (Isomerie). Diese Verhältnisse spielen in der Chemie eine bedeutende Rolle. Verschiedenheiten in den Eigenschaften der Körper werden also nicht nur durch Zusammenlagerung verschiedenartiger Elementaratome in verschiedener Menge, sondern auch durch Zusammenlagerung gleichartiger Elementaratome in verschiedener Anzahl hervorgebracht. Ein Beispiel hierfür ist das Ozon. Ozon ist lediglich eine allotropische Modifikation des Sauerstoffes. Versuche haben ergeben, dass, wenn im Sauerstoffmolekül 2 Atome Sauerstoff, O_2, gegenseitig gebunden sind, im Ozonmolekül 3 Atome Sauerstoff, O_3, gegenseitig verbunden sind. Ozon ist daher ein verdichteter Sauerstoff. Bei der Bildung desselben verdichten sich 3 Volumina Sauerstoff zu 2 Volumina Ozon. $3\,O_2 = 2\,O_3$. Umgekehrt liefern 2 Volumina Ozon beim Erhitzen wieder 3 Volumina des gewöhnlichen Sauerstoffes. Ozon findet sich in geringer Menge in der Luft (im Freien). Der Gehalt der letzteren an Ozon ist sehr schwankend. Ozon bildet sich aus dem gewöhnlichen Sauerstoffe, wenn die Atome des Sauerstoffmoleküls, O = O, vorübergehend im freien Zustande auftreten (status nascendi), so dass eine Umlagerung, eine andere Gruppierung statthaben kann.

```
    O = O              O         O
O = O   O = O        /   \     /   \
                    O  —  O   O  —  O
   3 O2       =          2 O3
```

Eine solche Umlagerung des reinen Sauerstoffes oder des Sauerstoffes der Luft bewirkt vor allem die Elektricität. Wenn die Elektrisiermaschine in Thätigkeit ist, wenn der elektrische Funke (Blitz) oder die funkenlose elektrische Entladung durch Sauerstoff oder Luft schlägt, wenn bei der Elektrolyse des Wassers Sauerstoff am positiven Pole frei wird, bildet sich Ozon, desgleichen bei langsamen Oxydationen (Phosphor, Äther), bei Zersetzung von höheren Sauerstoffverbindungen (Kaliumpermanganat, Baryumsuperoxyd, und Schwefelsäure), also überall, wo das Gleichgewicht des Sauerstoffmoleküls erschüttert wird. Auch tritt Ozon auf bei der Verdunstung des Wassers in der Nähe von Seen, am Meeresgestade, an Gradierwerken**) u. s. w. Bei allen diesen Ozonerzeugungsmethoden

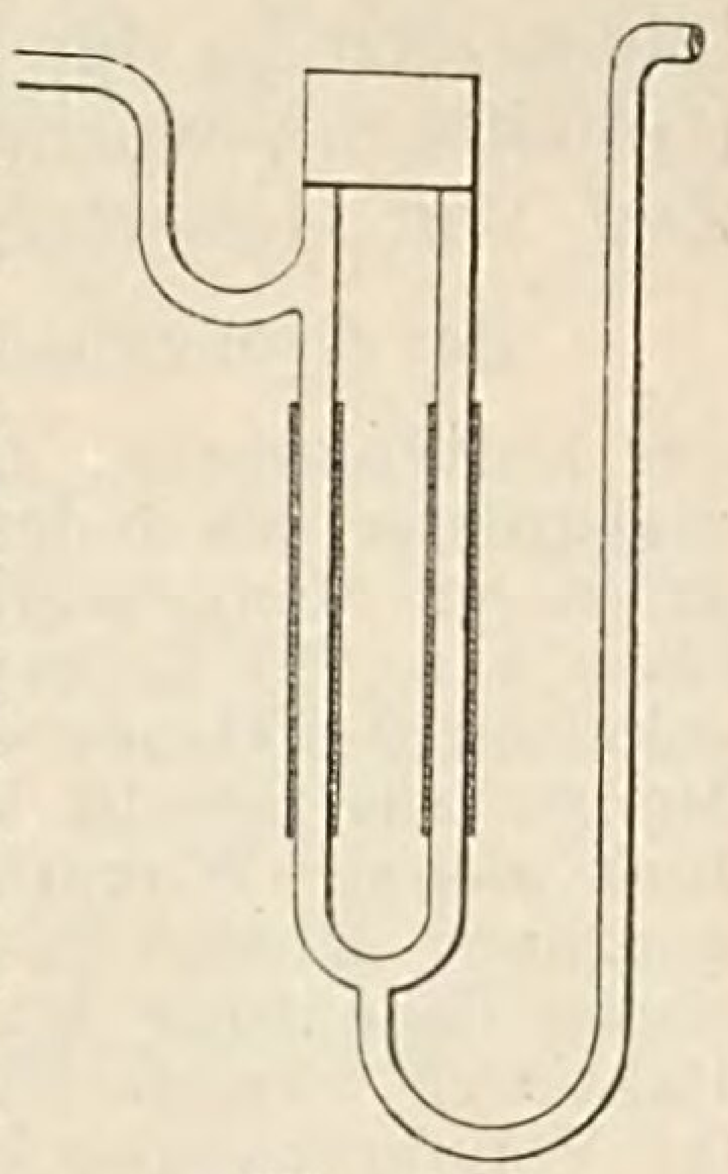
*) Von ἄλλος, „anders, ungleich“ und τρόπος, „Beschaffenheit“.

**) Ozon entsteht, wenn man Sauerstoff über Mangansuperoxyd leitet, welches auf 400 ° C. erhitzt ist. Wie Mangansuperoxyd wirken auch als Sauerstoffüberträger die Oxyde: Kobaltoxyd, Silberoxyd, Silbersuperoxyd, Nickeloxyd, Bleisuperoxyd, Chromoxyd, Uranoxyd, Goldoxyd. Bleisuperoxyd liefert schon im Kohlensäurestrom bei 400 ° C. Ozon. Stark ozonhaltiger Sauerstoff entsteht bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure. 5 Volum. Wasser, 1 Volum. Schwefelsäure. ($6\,H_2\,S\,O_4 = 6\,H + 6\,H\,S\,O_4$; $6\,H\,S\,O_4 + 3\,H_2\,O = 6\,H_2\,S\,O_4 + O_3$.)

erhält man aber nie reines Ozon, findet nie eine vollständige Umwandlung des Sauerstoffes in Ozon statt. Man erhält nur immer ozonhaltigen Sauerstoff oder ozonhaltige Luft, im besten Falle bis ca. 6 % Ozongehalt.

Am einfachsten stellt man sich ozonisierte Luft dadurch her, dass man in eine grosse Flasche, mit Wasser oder Kaliumbichromatlösung stark befeuchtete Phosphorstückchen giebt und diese einige Stunden stehen lässt oder Sauerstoff durchleitet; oder man trägt langsam in konzentrierte Schwefelsäure fein zerriebenes Kaliumpermanganat oder Baryumsuperoxyd ein. $3\,BaO_2 + 3\,SO_4H_2 = 3\,BaSO_4 + O_3 + 3\,H_2O$. Das entstehende Sauerstoffgas ist stark ozonhaltig.

Die ausgiebigste Quelle der Ozonerzeugung auf elektrischem Wege ist die Glimmenentladung. Diese wird mittels der Simmens'schen Ozonröhre (Fig. 17) ausgeführt.


(Fig. 17.)

Dieselbe besteht aus zwei ineinander gesteckten dünnwandigen Glasröhren, welche am oberen Ende mit einander verschmolzen sind, und in deren Zwischenraum das zu behandelnde Gas gebracht wird. Die Aussenfläche des äusseren Rohres und die Innenfläche des inneren Rohres werden mit leitendem Belage (Platin, Staniol) versehen, und diese durch hochgespannte Wechselströme in rascher Folge geladen und entladen. Hierbei wird das Auftreten eigentlicher Funken vermieden, da diese die Ozonbildung beeinträchtigen. Auf diese Weise sind verschiedene Konstruktionen zur technischen Ozondarstellung kombiniert worden.

Auf die Bildung von Ozon haben Kohlensäure und Wasser einen grossen Einfluss. Bei der Herstellung von Ozon wird daher getrocknete, von Kohlensäure befreite Luft verwendet.

Eigenschaften des Ozons.

Ozon ist wie der Sauerstoff ein farbloses Gas, dass sich aber vom gewöhnlichen Sauerstoffe schon durch seinen charakteristischen Geruch (Phosphor- und Chlorkalkgeruch) unterscheidet. Längeres Einatmen von ozonhaltiger Luft erzeugt bei Menschen und Tieren Abstumpfung, Schläfrigkeit, Hustenreiz, auch Übelkeit. Bei Einwirkung des Druckes von ca. 150 Atmosphären und gleichzeitiger starker Abkühlung auf (ca. 180° C.) ozonisierte Luft oder ozonisierten Sauerstoff erhält man Ozon in Gestalt einer blauen Flüssigkeit.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Ozon ein ziemlich beständiges Gas, welches bei 300° C. eine Umlagerung in gewöhnlichen Sauerstoff erleidet. Im Wasser ist Ozon etwas löslich. Ozon wirkt viel kräftiger oxydierend als der Sauerstoff, besonders im feuchten Zustande. Es oxydiert Schwefelmetalle leicht zu Sulphaten (z. B. schwarzes Schwefelblei zu weissem, schwefelsaurem Blei), hat ein grosses Oxydationsvermögen für Farbstoffe (Bleicherei).

Da bei Oxydationen Ozon nur mit einem Atom Sauerstoff wirkt, die anderen 2 Sauerstoffatome aber unverändert bleiben (bei Oxydation mit Ozon findet keine Volumenverminderung statt), so nimmt man an,

dass die Bindung der 3 Sauerstoffatome eine ungleiche ist, und dass ein Atom nur lose gebunden ist und das Bestreben hat, aus der Vereinigung sich zu befreien

$$\begin{matrix} O - O \\ \diagdown \ \diagup \\ O \end{matrix} \quad (O = O) + O.$$

Man nennt daher das Ozon auch oxydierten Sauerstoff. Ozon ist gewissermassen eine Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit einem Atom Sauerstoff (siehe auch Wasserstoffsuperoxyd).

Ätherische Öle, besonders Terpentinöl, haben die Eigenschaft, bei Berührung mit Luft, besonders im belichteten Zustande, den Sauerstoff zu ozonisieren und sich damit zu beladen (Ozonträger) unter teilweiser Oxydation (Verharzung). Ozon bildet sich in der Luft besonders bei elektrischen Entladungen (Gewittern), weshalb der Ozongehalt der Luft am grössten zur Zeit von Gewittern gefunden wird.

Der Ozongehalt der Luft beträgt im günstigsten Falle ca. $\frac{1}{700.000}$ des Luftvolumens; auf dem freien Lande ist der Ozongehalt etwa dreimal grösser, als in der Stadtluft, was sich erklärt aus dem Vorhandensein grösserer Mengen oxydabler, ozonverbrauchender Substanzen (Staub, Gase u. s. w.) in der Stadtluft. Aus den stark oxydierenden Eigenschaften des Ozons erklärt sich auch, dass sich Ozon nie in grösserer Menge ansammeln kann, da es immer gleich verbraucht wird. Die Luft unserer Wohnräume ist daher frei von Ozon. Auf unsere Lebensvorgänge scheint das Ozon keinen nennenswerten Einfluss auszuüben. Seine Bedeutung ist vielfach überschätzt worden. Die antiseptische, Bakterien tötende Kraft des Ozons ist sehr gering, wenn weniger als 0,1 Volumprozente in der Luft enthalten sind. Bei 0,5 mg Ozon pro Liter Luft ist dieselbe für Menschen nicht mehr gut atembar, für Mikroorganismen aber unschädlich. Zur Desinfektion der Luft der Wohnräume ist daher Ozon nicht geeignet.

Auf in Wasser aufgeschwemmte Bakterien wirkt Ozon rasch tödlich, wenn nicht zu viele leicht oxydable organische Substanzen vorhanden sind. Ozon ist ein Oxydationsgift, indem in dem Protoplasma der Zellen aktiver (atomistischer) Sauerstoff zur Wirkung kommt. Die im Handel befindlichen Ozonapparate zur Desinfektion der Luft, auch „Ozonwasser“ (meist Wasserstoffsuperoxyd), besitzen die ihnen zugeschriebenen Eigenschaften nicht.

Im Gegensatze von Sauerstoff scheidet Ozon aus Jodkaliumlösung freies Jod aus. $O_3 + 2KJ + H_2O = O_2 + 2KOH + J_2$. Diese Reaktion dient zur Bestimmung des Ozons in ozonisierter Luft. Durch Bestimmung der aus einer Jodkalium lösung ausgeschiedenen Menge Jod berechnet man nach obiger Formel die Menge des vorhandenen Ozons. Zum Nachweise des Ozons in der Luft dient das befeuchtete Jodkaliumstärkepapier.*) Das durch Ozon frei gewordene Jod färbt hierbei die Stärke blau. Aus der Schnelligkeit und Intensität dieser Blaufärbung lässt sich annähernd die Ozonmenge schätzen (Ozonometer). Da aber Jodkalium auch durch salpetrige Säure, selbst durch direktes Sonnenlicht schon zersetzt wird, dienen zum Nachweise des Ozons besser und sicherer mit Thalliumoxydul-, Mangansulphat-, Bleiacetatlösung getränkte Papierstreifen. Ozon bleicht Indigo und bläut sofort Guajaktinktur

*) 10 Gewichtsteile Stärke mit 200 Gewichtsteilen Wasser zum dünnen Kleister gekocht, mit 1 Gew.-Teil Jodkalium versetzt und mit dieser Lösung Papierstreifen getränkt.

(bezw. die Guajakonsäure).*) Ferrocyankalium wird durch Ozon in Ferricyankalium übergeführt, Silberblech wird dadurch geschwärzt (Unterschied von Wasserstoffsuperoxyd). Ozon ist jedenfalls als wirksames Agens an den verschiedenen Bleichprozessen (Rasenbleiche, Naturbleiche für Wolle, Baumwolle, Leinen, Wachs u. s. w.) mittels belichteten Sauerstoffes bei Gegenwart von Wasser beteiligt. Ozonisierte Luft findet Verwendung zum Bleichen von Ölen, zur Reinigung von Spiritus, zum künstlichen Altmachen des Weines, zur Sterilisierung (Befreiung von Mikroorganismen) des Wassers, zur Reinigung der Abwässer.

Ozon wurde 1840 zuerst von Schönbein entdeckt, indem dieser sich bestrebte, die Ursache des Geruches, des bei der Elektrolyse sich bildenden Sauerstoffes aufzuklären.

Wasserstoff.

Hydrogenium.**) — H.

Atomgewicht: H = 1. — Molekulargewicht: H_2 = 2.

Der Wasserstoff, das leichteste aller gasförmigen Elemente, kommt im freien Zustande auf der Erde nur ausnahmsweise und in verhältnismässig nur sehr geringer Menge vor, in den Gasausströmungen der Vulkane und Fumarolen, in den Darmgasen, bei Fäulnisprozessen u. dgl. Dagegen findet er sich im freien Zustande in grösserer Menge in der Photosphäre der Sonne und anderer Fixsterne. Mit Sauerstoff verbunden finden wir ihn aber in grösster Menge auf der Erde im Wasser,***) von dem er 11,1 % ausmacht, und in Verbindung mit Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff bildet er die wichtigsten Bestandteile des Tier- und Pflanzenkörpers. Er macht etwa $^2/_{10}$ % des Gewichtes der Erdrinde, 10 % der Ozeane aus. Ausserdem finden wir den Wasserstoff in vielen anderen chemischen Verbindungen (Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff u. s. w.).

Das sich bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Eisen entwickelnde brennbare Gas wurde schon im 16. Jahrhundert von Paracelsus als brennbare Luft bezeichnet. Seine chemische Natur wurde aber erst von Watt und Cavendish 1781 und von Lavoisier 1783 festgestellt. Ein menschlicher Körper von 70 kg Gewicht enthält in Form der verschiedensten Verbindungen (hauptsächlich Wasser) ca. 6 kg

*) Zu dieser Reaktion braucht man am besten mit Wasser gemischte aus Guajakharz frisch bereitete Guajaktinktur.

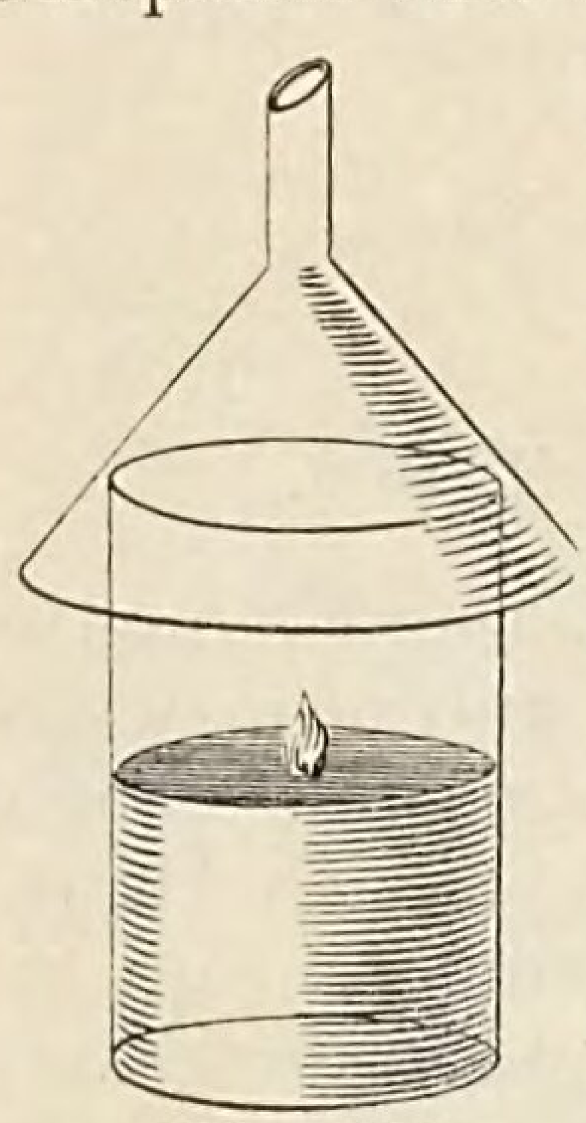
**) Von ὕδωρ, „das Wasser" und γεννάω, „ich erzeuge", d. i. „Wasser erzeugend.

***) Die Masse der Meere, ca. $^2/_3$ der Erdoberfläche, wird auf 3.170.000 Kubikmeilen oder etwa 135 Millionen Kubikkilometer geschätzt.

Wasserstoff. Die Bewohner der Erde zu 1438 Millionen angenommen, so sind in diesen Organismen über 8000 Millionen kg Wasserstoff. In der Nahrung, welche der Mensch täglich seinem Körper zuführt, sind ca. 333 g Wasserstoff enthalten.

Darstellung des Wasserstoffgases.

Als Wasserstoffquelle dient das Wasser, welches vom elektrischen Strome, von gewissen Metallen (Kalium, Natrium) schon bei gewöhnlicher Temperatur, von anderen Metallen (Aluminium, Magnesium, Eisen, Zink) bei höherer Temperatur in seine Bestandteile zerlegt wird, wobei sich der Sauerstoff mit den Metallen verbindet, der Wasserstoff aber gasförmig entweicht. Desgleichen erhalten wir den Wasserstoff der Säuren, z. B. Schwefelsäure, wenn wir ihn mittels Metallen aus seiner Verbindung verdrängen, wobei das Metall dann an seine Stelle tritt. Bringt man z. B. ein kleines blankes Stückchen Kaliummetall auf Wasser, welches sich in einem hohen, mittels Glasplatte oder Trichter bedeckten Becherglase befindet (Fig. 18), so zersezt das, infolge seines geringen specifischen Gewichtes auf dem Wasser unter Rotation schwimmende Metall das Wasser, indem es den Sauerstoff desselben an sich reisst und so den Wasserstoff in Freiheit setzt, der dann gasförmig entweicht. Die bei dieser Reaktion entwickelte Wärme reicht hin, dass das Kaliummetall zu einer Kugel schmilzt, glühend wird, und das Wasserstoffgas sich entzündet. Die verbrennenden Kaliumdämpfe erteilen der an sich farblosen Wasserstoffgasflamme eine violette Farbe. Zuletzt findet infolge des Zerplatzens der glühenden Kaliumkugel unter Umherschleudern kleiner Stückchen derselben ein kleiner explosionsartiger Knall statt, weshalb man das Experiment unter obigen Schutzmassregeln anstellt und höchstens ein erbsengrosses Stückchen Kalium verwendet.



(Fig. 18.)

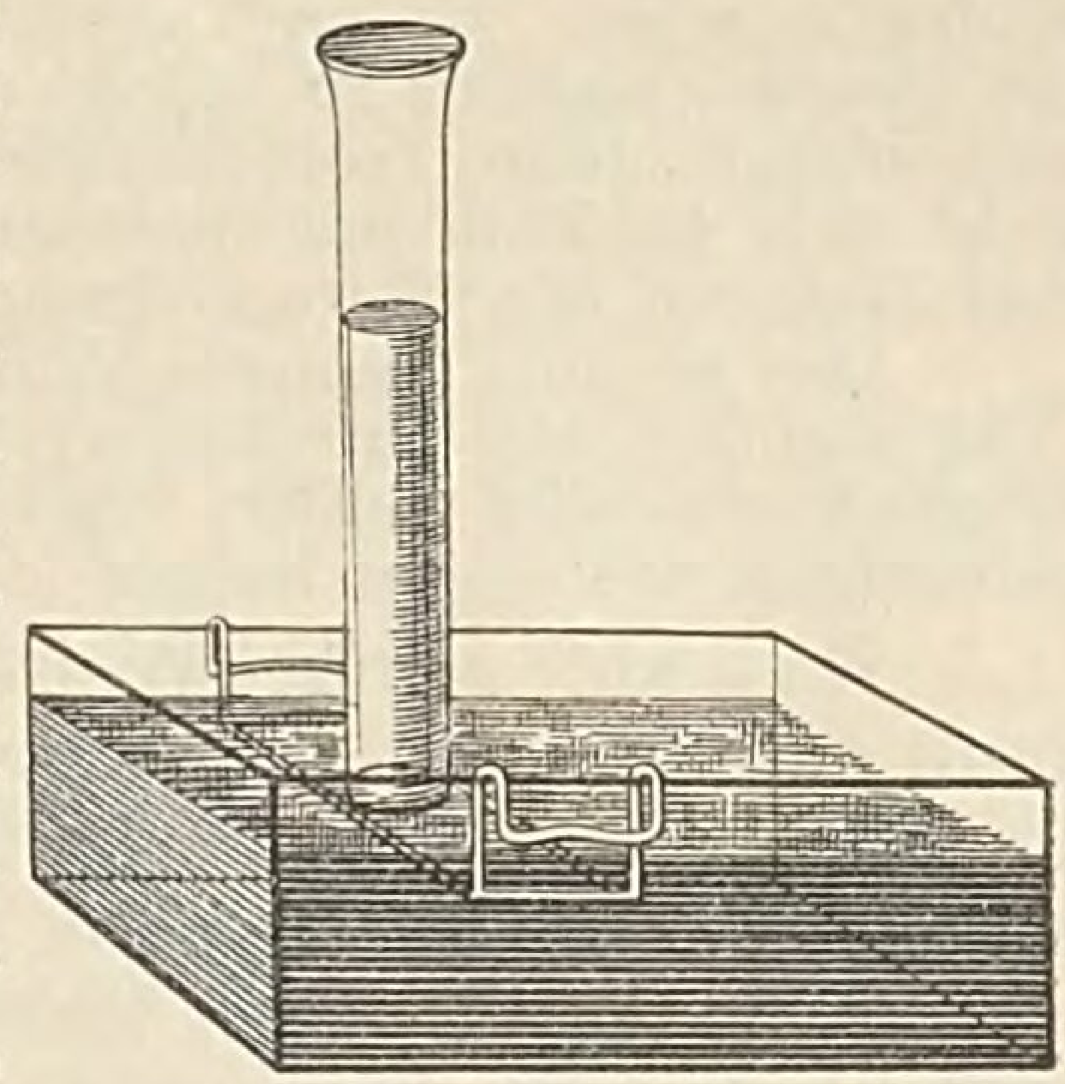
Wahrscheinlich findet hierbei zuerst Bildung von Wasserstoffkalium statt, hierauf eine plötzliche Dissociation dieser Verbindung. Ähnlich verhält sich das Natriummetall; doch ist hier die Energie eine geringere. Das Natriummetall schmilzt und rotiert zwar auch, der sich entwickelnde Wasserstoff entzündet sich aber nicht; erst wenn man die Rotation durch Unterlegen eines Stückes Filtrierpapier hindert, die Reaktion also an einer Stelle stattfindet, wird durch die nun angesammelte Temperatur, die Entzündungstemperatur des Wasserstoffes erreicht. Der Wasserstoff brennt dann, und zwar infolge der anwesenden Natriumdämpfe, mit gelber Flamme.

Will man den mittels Natrium entwickelten Wasserstoff aufsammeln, so bringt man ein kleines Stückchen des Metalls, das in ein dünnes Drahtnetz eingewickelt ist, mit einer Zange schnell unter ein mit Wasser gefülltes und unter Wasser umgekehrtes Gefäss (Fig. 19), worauf der sich entwickelnde Wasserstoff das Gefäss (Cylinder, Reagenzglas u. s. w.) schnell füllt. Bei dieser Reaktion wird das Wasser, H_2O, in der Weise zersetzt, dass die eine Hälfte Wasserstoff in Gasform entweicht,

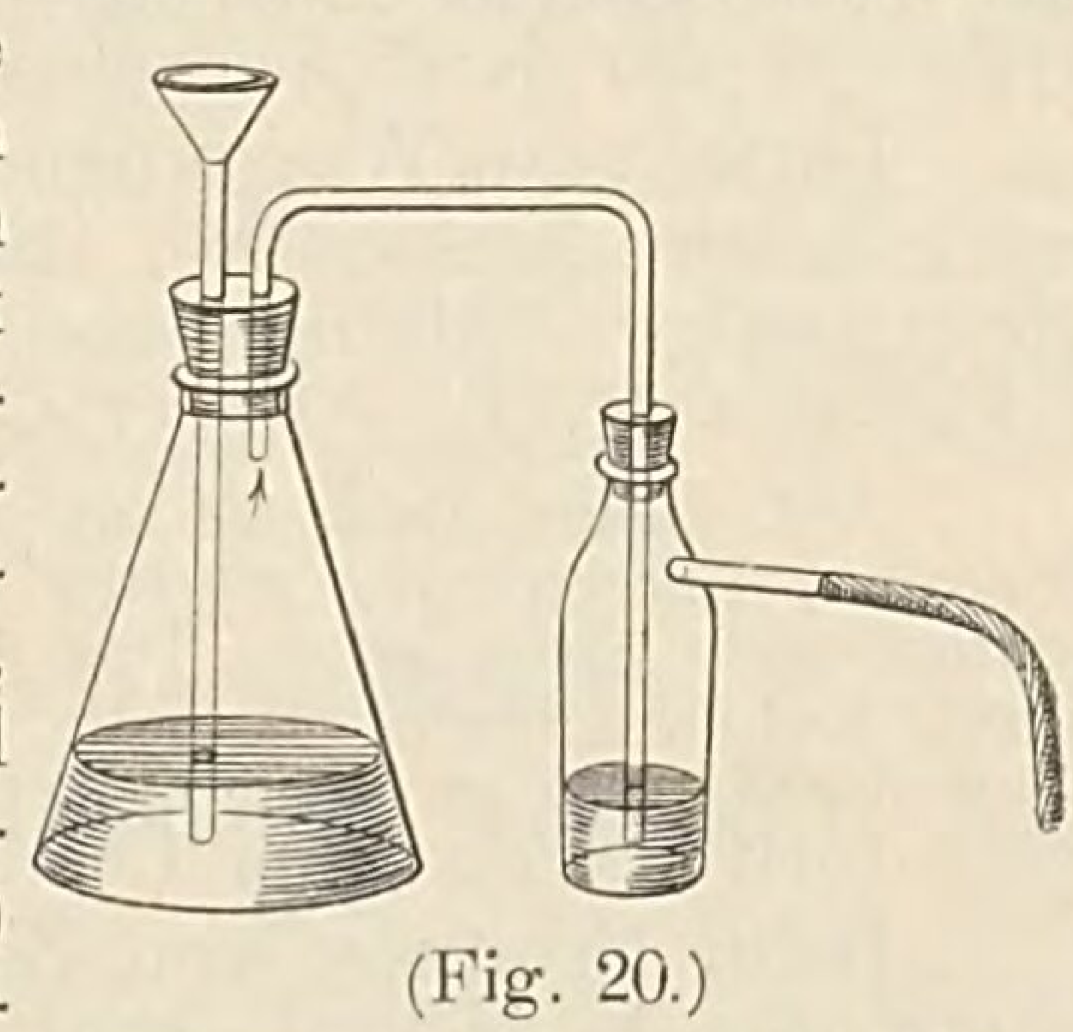
während sich der Wasserrest (H O), Hydroxyl genannt, mit dem Metalle zu einem basischen Körper, Natrium-, bezw. Kaliumhydroxyd verbindet, welches sich in Wasser löst. $2\,H_2O + Na_2 = 2\,NaOH + H_2$. Es ist also im Molekül Wasser bei dieser Reaktion ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Natrium ersetzt worden.

$$\begin{array}{ccccccc} HOH & & Na & & H & & NaOH \\ & + & | & = & | & + & \\ HOH & & Na & & H & & NaOH \end{array}$$

Das Natriumhydroxyd enthaltende Wasser ist nun eine verdünnte Natronlauge. Dampft man dasselbe ein, so hinterbleibt weisses Natriumhydroxyd (Ätznatron). Die Lösung schmeckt laugenhaft, färbt rotes Lakmuspapier blau, gelbes Curcumapapier braun und kann mittels Säuren neutralisiert (Neutralisation, Abstumpfung), d. h. in die betreffenden Natriumsalze verwandelt werden (unter gleichzeitiger Rückbildung von Wasser), indem der Wasserstoff der Säure durch das Metall-Natrium ersetzt wird. Sättigt man das Natriumhydroxyd mit Chlorwasserstoffsäure, erhält man Chlornatrium (Kochsalz), mit Schwefelsäure, schwefelsaures Natrium, Natriumsulphat u. s. w. $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$. $2\,NaOH + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2\,H_2O$. Am einfachsten bedient man sich zur Wasserstoffentwicklung im Laboratorium und zu Experimenten des schon angedeuteten Prozesses der Wasserstoffverdrängung aus Säuren mittels der Metalle. Lässt man z. B. Zink oder Eisen auf verdünnte Säuren z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure einwirken, so tritt das Metall an Stelle des gasförmig entweichenden Wasserstoffes in den Atomkomplex der Schwefelsäure ein unter gleichzeitiger Bildung eines entsprechenden Metallsalzes und freiwerdenden Wasserstoffes. $Zn + SO_4H_2 = SO_4Zn + H_2$. — $Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2$. Man bringt hierzu Zink (granuliert oder in Stangen) in den Kolben nebenstehend abgebildeten Apparates (Fig. 20) aus starkem Glase, setzt einen doppelt durchbohrten Kork oder Gummistopfen mit Trichterrohr und Gasleitungsrohr ein und giesst durch das Trichterrohr ein Gemisch von einem Volumenteil reiner konzentrierter Schwefelsäure*) und vier Volumenteilen Wasser.



(Fig. 19.)



(Fig. 20.)

*) Rohe Säuren enthalten Arsenik, und würde dann das Wasserstoffgas Arsenikwasserstoffhaltig (giftiges Gas). Bei Herstellung dieses

Es beginnt die Gasentwicklung, und man leitet das Gas durch eine mit Wasser beschickte Waschflasche, das Gas aber fängt man über Wasser auf oder verwendet es zu anderen Zwecken.

Zur Wasserstoffentwicklung dient bei grösseren Mengen mit Vorteil der Kippsche Apparat (Fig 13 Seite 38), dessen mittlere Kugel mit Zinkstangen beschickt wird, wobei als Entwicklungsflüssigkeit die vorher angeführte Säurelösung dient. Ist das angewendete Zink neu und von sehr glatter Oberfläche, so findet im Anfange die Gasentwicklung nur sehr träge statt. Man braucht dann nur einen Tropfen Platinchlorid, oder Kupferchloridlösung in die Trichterröhre einfliessen zu lassen, um sofort eine lebhafte Gasentwicklung zu erhalten. Dies gründet sich darauf, dass fein verteiltes Platin oder Kupfer auf dem Zink niedergeschlagen wird, wodurch eine galvanische Wirkung erzielt wird. Ist die Gasentwicklung zu heftig, oder will man dieselbe schnell beendigen. so genügen einige Tropfen einer Quecksilberchloridlösung. Hierbei überzieht sich das Zink mit einer Quecksilberschichte, wodurch die Wirkung von Zink auf die Säure aufgehoben wird.

Das so amalgamierte Zink kann aber dann erst durch Erhitzen (Verdampfen des Quecksilbers) wieder zu Wasserstoffentwicklungen tauglich gemacht werden. Je reiner das Zink, je weniger Fremdmetalle es enthält, desto schwieriger löst es sich in Säuren auf.

Das auf solche Weise erhaltene Wasserstoffgas ist nur dann rein und geruchlos, wenn die angewandten Materialien, also Zink, Eisen u. s. w. rein sind. Infolge der gewöhnlichen Verunreinigungen ist dasselbe übelriechend und enthält mehr oder weniger grosse Mengen von Kohlenwasserstoffgas (vom Kohlenstoffgehalte des Eisens), Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff (vom Zink und eventuell von den angewandten Säuren).

Von den beigemengten Kohlenwasserstoffen reinigt man das Wasserstoffgas durch Leiten durch Kaliumhydroxyd- oder Kaliumpermanganatlösung. Arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas kann auf die Weise gereinigt werden, dass man das durch Waschen mit Wasser befeuchtete Gas durch ein 39—40 cm langes Rohr streichen lässt, in welchem ca. 4 g Jodkrystalle in dünner Schichte ausgebreitat sind. Das Gas lässt man dann nochmals durch Wasser streichen. Getrocknet wird das Wasserstoffgas durch Leiten über Chlorkalcium, trockenes Kaliumhydroxyd oder durch Schwefelsäure.

Leitet man Wasserdampf durch eine glühende, Eisenspäne enthaltende Eisenröhre (Flintenlauf), so erhält man unter gleichzeitiger Bildung von Eisenoxyduloxyd, Wasserstoffgas. $3\ Fe + 4\ H_2O = Fe_3O_4 + 4\ H_2$.

Auf diesen Prozess hat man ein kontinuierliches Verfahren zur Wasserstoffgewinnung gegründet, indem man Wasserdampf durch geschmolzenes Eisen leitet. Das entstandene Eisenoxyduloxyd wird dann durch Kohlenwasserstoffe, die als Nebenprodukte der Petroleum- oder Theerdestillation gewonnen werden, zu Eisen reduziert (Regeneration), worauf der Prozess beim Überleiten von Wasserdampf wieder beginnt.

Beim Erhitzen von Zink mit Kalilauge, oder Zinkstaub mit Kaliumhydroxyd erhält man unter Bildung von Zinkoxydkalium, Wasserstoffgas. $2\ KOH + Zn = Zn(KO)_2 + H_2$.

Zur Gewinnung von Wasserstoff im grossen wird Zink mit Calciumhydroxyd (Kalkhydrat,) erhitzt. Sehr reinen Wasserstoff erhält man durch Erhitzen von ameisensaurem Kali mit Kaliumhydroxyd, eben-

Schwefelsäuregemisches lässt man langsam die Schwefelsäure in das Wasser fliessen, nicht umgekehrt. Die sich erwärmende Mischung kann sofort angewendet werden.

so durch Elektrolyse des Wassers. Hierbei wird das Wasser zersetzt (s. Wasser), und scheidet sich der Sauerstoff am positiven Pole, der Wasserstoff am negativen Pole ab.

Auf letztere Weise wird auch Wasserstoff im grossen gewonnen in grossen Voltametern, indem die bei der Zerlegung des Wassers erhaltenen Gase (Sauerstoff und Wasserstoff) getrennt aufgefangen werden. Man verwendet alkalisch gemachtes Wasser, und als Elektroden Eisenplatten; oder angesäuertes Wasser und als Kathode Kohlen, als Anode Bleiplatten. Wasserstoff kommt gegenwärtig auch im komprimierten Zustande (auf 100 Atmosphären) in eisernen Cylindern in den Handel (siehe auch bei Sauerstoff). Zur technischen Verwendung (Beleuchtung, Heizung, Schmelzung) wird Wasserstoffgas meist gegenwärtig dadurch hergestellt, dass man Wasserdämpfe über, in einer Retorte befindliche glühende Kohlen leitet. Hierbei bildet sich einerseits Wasserstoffgas, daneben aber auch je nach der Temperatur das brennbare Kohlenoxydgas und nicht brennbares Kohlendioxydgas. Unter 600° C. bildet sich hauptsächlich Wasserstoff und Kohlendioxyd; $C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2$. Über 800° C. bildet sich vorwiegend Wasserstoff und Kohlenoxydgas. $C + H_2 O = C O + H_2$. Nach letzterer Reaktion wird im grossen bei 1000—1200° C. das jetzt technisch an Stelle des Leuchtgases viel verwendete Wassergas (Wassergeneratorgas, Dowson Gas) hergestellt.

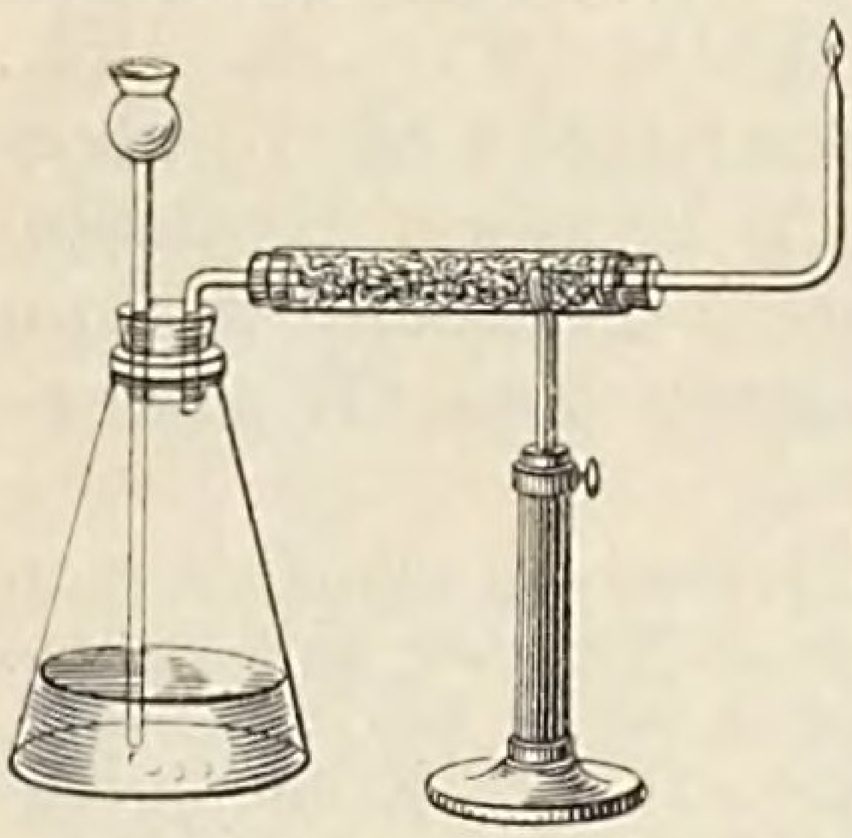
Bei diesen Prozessen wird durch einen Injektor ein Gemisch von überhitztem Wasserdampfe und Luft in einen mit glühenden Kohlen beschickten Generator eingeblasen. Das Wassergas enthält bei wechselnder Zusammensetzung ca. 18,4 % Wasserstoffgas, 26,8 % Kohlenoxydgas, 7,2 % Kohlendioxyd und 47 % Luftstickstoff. Steigt der Kohlensäuregehalt über 7—8 Volumprozente, so ist der Prozess nicht richtig geleitet, es wird zu viel Luft eingeblasen oder es mangelt an Kohle. Durch den Gehalt an Kohlenoxydgas (s. d.) ist dieses Wasserstoffgas giftig. Mit Luft liefert es ein explosives Gasgemisch. Das Wassergas ist viel billiger als Leuchtgas, erfordert aber besondere Vorsichtsmassregeln; da es z. B. keinen auffallenden Geruch hat, so wird das Ausströmen beim Undichtwerden der Rohrleitungen nicht gleich bemerkt, und können so Vergiftungen auftreten. Man mengt deshalb dem Wassergas riechende Substanzen bei, um beim Undichtwerden von Leitungen ein Ausströmen sofort zu bemerken. Zu diesem Zwecke wird dem Wassergas auch Leuchtgas beigemengt, umgekehrt wird auch dem Leuchtgas zur Verbilligung Wassergas beigemischt.

Eigenschaften des Wasserstoffgases.

Der reine Wasserstoff ist das leichteste aller Gase, farb- und geruchlos, ohne Geschmack, er kann das Atmen nicht unterhalten, und tritt in einer Wasserstoffatmosphäre Erstickung ein. In Wasser ist derselbe wenig löslich. 100 Volumen Wasser lösen bei 0—20° C. 1,93 Volumina Wasserstoffgas. 1 Liter Wasserstoffgas wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 0,0896 g; mit er ist 14,43mal leichter als die Luft. Wasserstoff hat die niedrigste kritische Temperatur und kann erst bei — 180° C. und einem Drucke von 650 Atmosphären zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet werden. Der Wasserstoff wird als Einheit (= 1) bei Bestimmung der Gasdichte oder des specifischen

Gewichtes der Gase angenommen. Der Wasserstoff besitzt von allen Gasen das grösste Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität. Infolge seiner Leichtigkeit dient der Wasserstoff zum Füllen von Luftballons. Zu diesem Zwecke muss der Wasserstoff rein, trocken und frei von Arsenwasserstoff sein.

Die Hülle eines Luftballons wird hergestellt aus dichtem Baumwollstoffe (Perkale oder Kattun), der durch öfteres Überstreichen mittels Leinölfirniss gasdicht gemacht wird. Luftballons sind solche Körper, deren aus leichtem, verdichtetem Stoffe gefertigte Hüllen mit einem specifisch leichteren Gase als Luft, Wasserstoff oder Leuchtgas gefüllt sind. Ist das Gewicht eines Luftballons kleiner, als das Gewicht des gleichen Volumens Luft, so steigt er mit einer Kraft in der Luft empor, die dem Überschusse des letzteren Gewichtes über das erstere gleichkommt (Steigkraft). Er bleibt dann in der Luftschichte schweben, in welcher er eben so schwer ist, wie die von ihm verdrängte Luftmenge. Die Steigkraft eines Luftballons erhält man, wenn man die Differenz der Gewichte des gleichen Volumens Luft und Füllungsgas bestimmt und davon das Gewicht der Ballonhülle abzieht. Z. B. ein Ballon enthält 500 cbm Wasserstoffgas ca. 45 kg; 500 cbm Luft ca. 650 kg, Differenz: 605 kg; Ballonhülle: 500 kg, Steigkraft: 105 kg.


(Fig. 21.)

Der Wasserstoff ist, wenn man ihn entzündet, brennbar, indem er sich mit dem Sauerstoffe der Luft verbindet. Das Verbrennungsprodukt ist Wasser.*) $2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O$. Man kann dies leicht veranschaulichen, wenn man aus einer zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre ausströmenden trockenen Wasserstoff anzündet (Fig. 21). Hält man ein kaltes Glas über diese Flamme, so sammeln sich darin Wassertropfen an.

Da alle zu Heizungs- und Beleuchtungsprozessen verwendeten Brennmaterialien, Holz, Kohle etc., Wasserstoff enthalten, so entsteht bei ihrer Verbrennung Wasserdampf, welcher kalte Gläser beschlägt. Eine Steinkohle z. B. mit 5 % Wasserstoffgehalt, erzeugt per 100 kg 45 l Wasser (Nässe in Schornsteinen, Schwitzen kalter, undurchlässiger Wände, in Zimmern, in welchen z. B. Gasflammen brennen.)

Die brennende Wasserstoffflamme ist, wenn man das Wasserstoffgas aus einer Platinspitze ausströmen lässt, von schwach bläulicher Farbe.**) Wenn das Gas rein ist, so darf die Wasserstoffflamme auf einer kalten Porzellanplatte nur Wassertropfen, nicht aber einen schwarzen Beschlag (Arsenflecken, Antimonflecken) absetzen. Die Wasserstoffflamme besitzt die höchste Temperatur, die wir kennen. Während reiner Wasserstoff, aus einer Röhre ausströmend, ruhig verbrennt, findet beim Entzünden eines Gemisches von Wasserstoff mit Luft oder Sauerstoff eine explosionsartige Verbindung dieser beiden Gase statt.

*) Beim Verbrennen von 1 kg Wasserstoffgas wird eine Wärme erzeugt, womit 33,808 kg Wasser von 0° C auf 1° C erwärmt werden können, oder eine Arbeit, wodurch 14.334,600 kg, 1 m hoch gehoben werden können.

**) Beim Entzünden des aus einer Glasröhre ausströmenden Wasserstoffgases ist die Wasserstoffflamme gelb, indem von der sehr heissen Flamme etwas Natrium aus dem Glase aufgenommen wird.

Diese explosive Erscheinung erklärt sich in der Weise, dass der bei der Reaktion sich bildende Wasserdampf infolge der hohen Temperatur in hohem Grade plötzlich ausgedehnt wird. Durch Abkühlung desselben entsteht dann ein luftverdünnter Raum, in welchen die umgebende Luftschichte mit Heftigkeit eindringt.

Am stärksten ist diese Detonation, wenn 1 Volumen Sauerstoff mit 2 Volumen Wasserstoff gemischt ist (Knallgas).

Die Explosionswelle des Knallgases beträgt 2800 m in der Sekunde. Man kann dieses Verhalten gefahrlos veranschaulichen, wenn man ein Gläschen, welches $^1/_{10}$ Liter enthält, zu $^1/_3$ mit Sauerstoff und $^2/_3$ mit Wasserstoff füllt. Man schliesst mit Kork ab, umwickelt das Gläschen mit einem Tuche und nähert dann dem geöffneten Fläschen eine Flamme. Unter Zertrümmerung der Flasche erfolgt eine heftige Detonation. Die Splitter des Glases bleiben bei der angegebenen Vorsicht in dem Tuche, während sie sonst arge Verletzungen herbeiführen würden. Auch mit Knallgas gefüllte Seifenblasen eignen sich gut zu ungefährlichen Demonstrationen des Knallgases.

Auf die Knallgaswirkung hat man beim Arbeiten mit Wasserstoff stets zu achten. Man muss immer, wenn man Wasserstoff entwickelt und den ausströmenden Wasserstoff entzünden will, vorher ca. 5 Minuten das Gas ausströmen lassen, dass man sicher ist, dass die Luft, bezw. der Sauerstoff, aus dem Gasentwicklungsapparate durch den Wasserstoff ausgetrieben ist, so dass reiner Wasserstoff und nicht ein Gemisch von Wasserstoff mit Sauerstoff zur Entzündung kommt. Für Ungeübte ist stets die besondere Vorsicht geboten, beim Entzünden des ausströmenden Wasserstoffes den Entwicklungskolben mit einem Tuche zu umhüllen, dass bei etwaiger Detonation die Glassplitter nicht umhergeschleudert werden. Die Knallgasflamme wird ihrer hohen Temperatur wegen (ca. 2500° C.) zur Schmelzung schwer schmelzbarer Körper, z. B. Platin, und zur Beleuchtung (Drummond'sches Kalklicht, Hydrooxygenlicht, Zirkonlicht, s. auch bei Sauerstoff) benützt. Hierbei treten die Gase Sauerstoff und Wasserstoff, gesondert durch eine einfache Hahnvorrichtung, erst an der Ausströmöffnung zusammen. Wasserstoff kann ausser von einer Flamme auch durch den elektrischen Funken entzündet werden. Ausserdem bewirkt fein verteiltes Platin (Platinschwamm, s. auch bei Sauerstoff) eine Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Ein Wasserstoffstrom, über frisch geglühten und erkalteten Platinschwamm geleitet, entzündet sich. Es beruht dies, wie beim Sauerstoff schon angeführt, auf der Fähigkeit des Platins, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten und dadurch eine vermehrte Reaktionsfähigkeit herbeizuführen. Diese Eigenschaft des Platinschwammes ist in der Döberein'schen Zündmaschine verwertet.

Diese besteht in einem Wasserstoff-Entwicklungsapparate, der nach Belieben, ähnlich wie beim Kipp'schen Apparate, in Thätigkeit durch Öffnen eines Hahnes gesetzt werden kann. In diesem Falle wird der Wasserstoffstrom auf einen auf ein Drahtnetz befestigten Platinschwamm geleitet und entzündet sich. Schliesst man den Hahn, so wird die Gasentwicklung unterbrochen und die Flamme erlischt.

Hält man über eine Wasserstoffflamme eine an beiden Enden offene Röhre, so entstehen infolge daselbst stattfindender

kleiner Explosionen, Luftschwingungen, wodurch ein Ton, der je nach der Länge und Weite der Röhren verschieden ist, hervorgerufen wird (chemische Harmonika).*

Der Wasserstoff brennt auch im Chlor- oder Bromdampfe, indem er sich unter Feuererscheinung mit diesen Gasen verbindet zu Chlorwassertoff, Bromwasserstoff. Umgekehrt brennen Chlor, Brom, Sauerstoff und Luft im Wasserstoffgase; denn die Brennbarkeit ist nur eine relative Erscheinung. Auch sauerstoffreiche Körper, z. B. chlorsaures Kalium, brennen in einer Wasserstoffatmosphäre. Der Wasserstoff wird von einigen Metallen, insbesondere Palladium, in hohem Grade absorbiert. Palladiumblech, in Wasser gelegt, welches durch den elektrischen Strom zersetzt wird, nimmt über das 900fache seines Volumens Wasserstoff auf. Hierbei dehnt sich das Palladium aus, wird leichter, ohne sein metallisches Aussehen zu verändern. Beim Erhitzen brennt dann der Wasserstoff ab. Diese Aufnahme von Gasen durch Metalle heisst man Occlusion. Die Verbindung von Wasserstoff mit Palladium verhält sich wie eine Legierung ($Pd\ H_2$), wobei man sich den Wasserstoff in verdichtetem Zustande vorstellen muss. Es weist dieses Verhalten auf den metallischen Charakter des Wasserstoffes hin, so dass man denselben als ein, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Metall ansehen kann. Seine Verbindungen, z. B. die Wasserstoffsäuren kann man auffassen als Wasserstoffsalze, z. B. Hydriumsulfat (Schwefelsäure), Hydriumoxyd (Wasser), Hydriumchlorid (Chlorwasserstoffsäure) u. s. w.

Man kann sich so die Zersetzung des Wassers durch Kalium auch vorstellen als eine Ersetzung oder Ausfällung eines Metalles durch ein anderes, geradeso, wie z. B. Blei durch Zink, Kupfer durch Eisen ausgefällt wird.

Das Wasserstoffgas ist ein ungeheuer dünnes, sehr bewegliches Gas, das durch die feinsten Poren, durch animalische und vegetabilische Häute (Kautschuck), durch glühendes Eisen, Platin u. s. w. dringt. In der Luft und in Gasen verbreitet sich der Wasserstoff mit grösster Schnelligkeit. Diese grosse Beweglichkeit des Wasserstoffgases erklären wir uns aus der grossen Geschwindigkeit und Energie, mit welcher sich die kleinsten Wasserstoffmoleküle im Raume bewegen. Letztere durcheilen bei 0° C. etwa 1844 m in der Sekunde. Gase, welche nicht chemisch aufeinander wirken, verbreiten sich und durchmischen sich trotz ihres verschiedenen specifischen Gewichtes nach einiger Zeit vollständig gleichmässig. (Diffusion der Gase.) Leichtere Gase verbreiten sich schneller durch andere Gase und poröse Scheidewände, als schwerere; die Schnelligkeit der Diffusion ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus ihrer Gasdichte. So verbreitet sich der

*) Es wird nämlich die Flamme durch den Luftstrom von der Rohrmündung etwas abgehoben, es mengt sich in diesem Raume Luft mit einer kleinen Menge Wasserstoff, welches Gemisch eine kleine Explosion giebt. Auch mit Leuchtgas kann aus demselben Grunde chemische Harmonika erzeugt werden.

Wasserstoff oder durchdringt eine poröse Scheidewand, da derselbe 16mal leichter als Sauerstoff ist, viermal so schnell als der letztere, oder 4 Raumteile Wasserstoff diffundieren in derselben Zeit wie 1 Raumteil Sauerstoff. Aus der Diffusion der Gase erklärt sich, dass in unserer Luft verschieden schwere Gase (Sauerstoff und Stickstoff) in allen Höhenschichten gleiches Mischungsverhältnis zeigen.

Anwendung des Wasserstoffes.

Der Wasserstoff wird zur Füllung von Luftballons, zur Erzeugung hoher Hitzgrade, zur Beleuchtung, besonders für Leuchttürme, Signale u. s. w. angewandt. Hierzu ist der komprimierte Wasserstoff wegen seiner bequemen Handhabung äusserst geeignet. Der Wasserstoff ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wird als solches in der Chemie häufig benützt. Auch dient derselbe, um leicht oxydable Körper vor der Oxydation zu schützen, indem man dieselben z. B. im Wasserstoffstrome abdampft, destilliert u. s. w. Die Hauptbedeutung des Wasserstoffes für das Leben besteht in seiner als „Wasser" bekannten Sauerstoffverbindung. Zur Erkennung des freien Wasserstoffes dient seine Eigenschaft, unter Bildung von Wasser zu verbrennen. Im Gasgemischen (Gasanalyse) wird derselbe bestimmt, indem man ihm ein bestimmtes Volumen Sauerstoffgas zumischt und dann die Wasserbildung mittels einer glühenden Platinspirale oder fein verteiltem Platin (Platinasbest) einleitet.

Wasser (Wasserstoffoxyd).

Aqua.

Molekulargewicht: $H_2O = 18$.

Das Wasser, das Produkt der direkt vor sich gehenden chemischen Vereinigung von 2 Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff (11,136 Gewichtsprozente Wasserstoff und 88,864 Gewichtsprozenten Sauerstoff) ist einer der verbreitetsten Stoffe auf unserer Erde. Wir finden es im flüssigen Aggregatzustande in den Meeren, Seen, Flüssen, Quellen, in gasförmiger Gestalt als Wasserdampf in der Luft (Minimum 10 % relative Feuchtigkeit, Quelle des Regens, Schnees, Hagels, Reifes), im festen Zustande als Eis und Schnee auf den Gletschern. (Das Volumen des in den Meeren befindlichen Wassers beträgt ca. 1220 Kubikmeilen)*) Ausserdem ist das Wasser fast durchweg ein Bestandteil der Mineralien (Krystallisationswasser, Hydratwasser) und ein unentbehrlicher Bestandteil des tierischen und pflanzlichen Organismus. Ohne Wasser ist Leben auf die Dauer nicht möglich. Wasserdampf wird fortwährend gebildet bei den Verbrennungsprozessen (Atmung) des tierischen Körpers

*) Die Erdoberfläche besteht zu etwa mehr als einem Viertel, 26,58 % = 135.490,350 qkm aus festem Lande und aus mehr als 3 Vierteilen, 73,42 % = 374.459,650 qkm Wasser (Hydrosphäre).

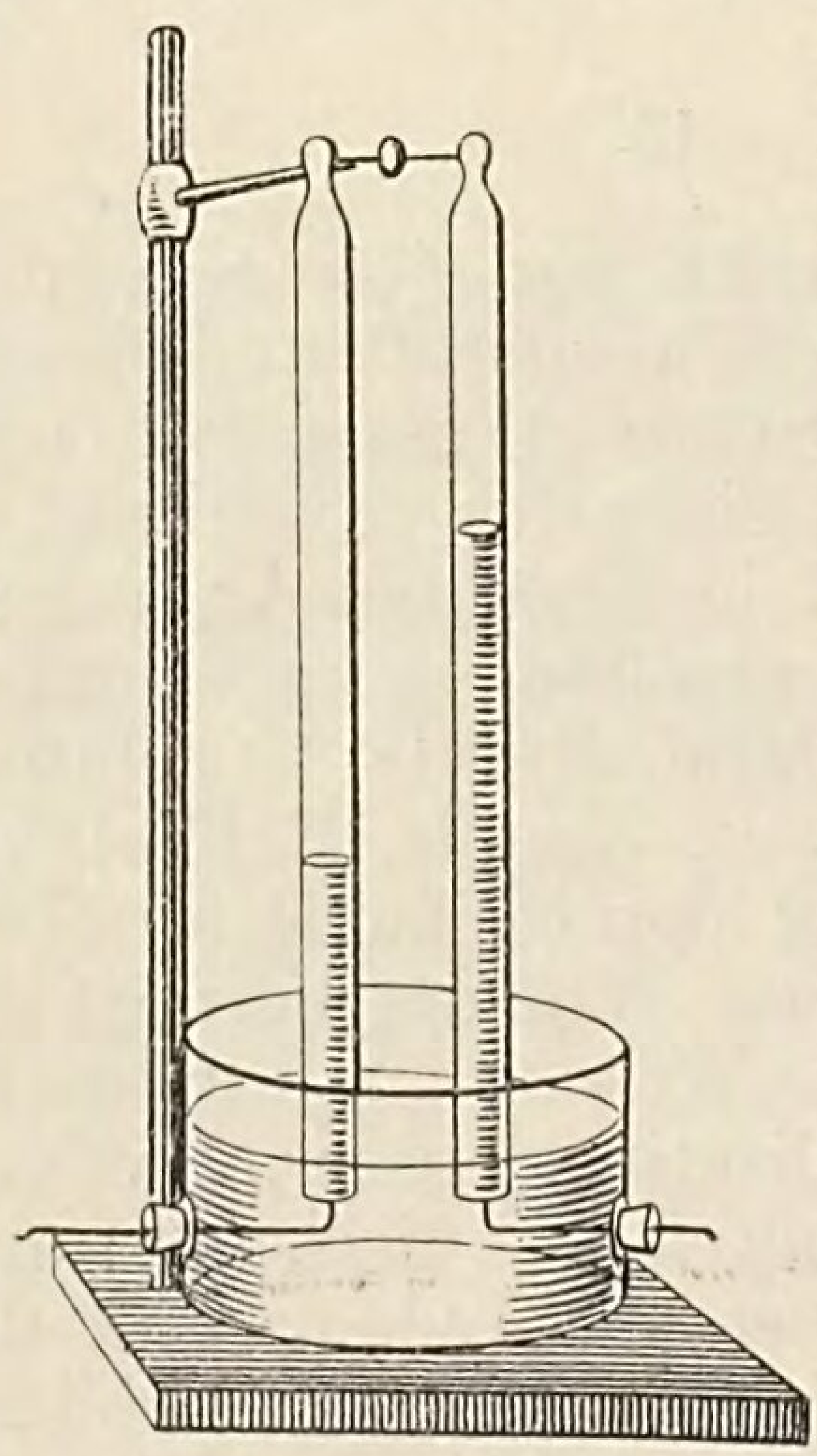
und unserer Heizungs- und Beleuchtungsanlagen. Wasser entsteht ausserdem bei vielen chemischen Prozessen, bei der Salzbildung u. s. w.

Cavendish konstatierte zuerst im Jahre 1781 die Bildung des Wassers aus Sauerstoff und Wassersstoff, Lavoisier bestimmte 1783 seine quantitative Zusammensetzung. Der menschliche Körper besteht zu 72 % seines Gewichtes, also ca. ¾ aus Wasser. Der Mensch bedarf täglich, um seinen Körper auf dem normalen Wassergehalte zu erhalten, ca. 3000 ccm Wasser, welches er in der verschiedensten Form zu sich nimmt. Durch Atmung sondert der Mensch täglich ca. 1500 ccm, ebensoviel durch den Harn, durch Hautausdünstung ca. 200 ccm Wasser ab.

Das Wasser ist ein unentbehrliches Nahrungsmittel, indem es das Hauptauflösungsmittel aller im Körper befindlichen Stoffe ist und alle im Organismus vor sich gehenden Prozesse vermittelt. Es wird in grossen Mengen in Getränken, Speisen, mit Luft eingenommen, und, mit Ausscheidungsstoffen beladen, aus dem Körper ausgeführt (Ausatmungsluft, Harn, Schweiss, Verdunstung), zum kleinsten Teile bei chemischen Reaktionen im Körper selbst gebildet.

Unser Blut, unsere Gehirnsubstanz enthält gegen 80 % Wasser. Alle unsere Nahrungsmittel enthalten sehr reichliche Mengen Wasser, z. B. Milch 85 %, Brot 40 %, Fleisch 40—60 %; relativ trockene Nahrungsmittel, z. B. Reis, Bohnen mit ca. 20 % Wasser sind als solche weder geniessbar noch verdaulich.

Abgesehen von der wichtigen Rolle des Wassers für den menschlichen Körper, auch als Wärmeregulator und zu dessen Reinerhaltung, vermittelt das Wasser im Naturhaushalte alle Oxydationsprozesse und ist in Verbindung mit dem Luftsauerstoffe und den kleinsten Lebewesen eine der Hauptgrundlagen des Lebens. Das Wasser kann sich durch seine flüssige Form und die Leichtigkeit, mit der es gasförmig wird, überallhin leicht bewegen. Es verdunstet fortwährend Wasser auf der Erde, besonders auf den Meeren, gelangt in die Atmosphäre, der Wasserdampf verdichtet sich zu Wolken, welche nach Vereinigung der Wasserdampfbläschen als Regen das Wasser wieder auf die Erde bringen (Kreislauf des Wassers). Die Luft hat einen sehr wechselnden Wassergehalt (im Durchschnitte ca. 0,8 %). Die Zusammensetzung des Wassers kann man sich leicht veranschaulichen durch nebenstehenden Apparat (Fig. 22), in dem man das Wasser der Zersetzung durch den elektrischen Strom (Elektrolyse) unterwirft. Man säuert das Wasser behufs besserer Stromleitung etwas mit Schwefelsäure an und taucht 2 Platinbleche, die mit den Polen einer galvanischen Batterie verbunden sind, ein. Hierbei scheidet sich am negativen Pole genau doppelt so viel Wasserstoffgas ab, als am positiven Pole



(Fig. 22.)

Sauerstoffgas. Beide Gase können an ihren Eigenschaften leicht als Wasserstoff und Sauerstoff erkannt werden.*)

Zwei Volumen Wasserstoff verbinden sich mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf. 2 Volumen Wasserstoff wiegen 2, 1 Volumen Sauerstoff 16, folglich wiegt das gebildete Wasser 18. Da in gleichem Volumen der verschiedenen Gase (vorausgesetzt gleicher Druck und Temperatur) eine gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden ist, so sind hier 2 Moleküle Wassertoff mit einem Molekül Sauerstoff zu 2 Molekülen Wasserdampf, oder 2 Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff zu einem Molekül Wasser vereinigt ($2 H_2 + O_2 = 2 H_2 O$). Da das Atomgewicht des Wasserstoffes 1, das Atomgewicht des Sauerstoffes 16 ist, so ist das Molekulargewicht des Wassers 18 (H_2O) und 18 Ge-

*) Die beiden Polplatten heissen Elecktroden (Elektricitätsbeweger: der negative Pol, oder die negative Elektrode heisst Kathode (Hinabweg), die positive Elektrode heisst Anode (Hinaufweg), die zersetzt werdende Verbindung heisst Elektrolyt, die abgeschiedenen Bestandteile heissen Jonen (die Gehenden), und zwar der zur Anode gehende Bestandteil das Anion (das Hinaufgehende), der zur Kathode gehende Bestandteil das Kathion (das Hinabgehende). Die Wasserzersetzung geht nicht unmittelbar vor sich, sondern mittelbar (sekundärer Prozess), indem zuerst die Schwefelsäure in Wasserstoff und Schwefelsäurerest zerfällt, welch letzterer dann dem Wasser den Wasserstoff entzieht und Sauerstoff freimacht. SO_4H_2 + elektrischer Strom $= H_2 + SO_4$; $SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O$. Ausserdem entstehen an der Anode geringe Mengen Ozon und Überschwefelsäure, an der Kathode entsteht etwas Wasserstoffsuperoxyd.

Derselbe elektrische Strom scheidet in gleicher Zeit stets eine gleiche Anzahl von Valenzen aus, z. B. scheiden sich in der gleichen Zeit aus Salzsäure, Wasser und Ammoniak, HCl, H_2O, H_3N gleiche Volumen Wasserstoff, dagegen 1 Volum Chlor $^1/_2$ Vol. Sauerstoff und $^1/_3$ Vol. Stickstoff aus. In derselben Zeit, in welcher durch denselben Strom 3 Moleküle HCl zerlegt werden, würden 2 Moleküle H_2O und 1 Molekül NH_3 zersetzt. Ebenso bei den Metallsalzen. Wenn ein elektrischer Strom durch eine Flüssigkeit geht, zersetzt er dieselbe. Nur dadurch, dass diese Zersetzung vor sich geht, leitet sie den Strom. Wie man die Längeneinheit 1 m und die Masseneinheit 1 g nennt, so ist die Einheit der Stromstärke = 1 Ampère, die Einheit der Spannung = 1 Volt. Ein Strom, der in 1 Sek. aus einer Silberverbindung 1,118 g Silber elektrisch zu lösen imstande ist = 1 Ampere Stromstärke.

Nebel und Wolken bestehen aus miskopisch kleinen Wassertropfen. Das Wasser, in Gestalt der Wassertropfen, spielt eine grossartige Rolle im Naturhaushalte. Die Wassertropfen vermitteln den Wassertransport von den Meeren in die trockenen Kontinente, sie schützen die Erdoberfläche bei Nacht vor zu starker Wärmeausstrahlung in den kalten Weltraum, und sorgen an heissen Punkten der Erde für Abkühlung (Verdunstung), an kalten für Wärme (Kondensation). Zur Bildung von Wassertropfen ist der Staub der Atmosphäre notwendig, wobei die Staubteilchen den Kern bilden. Da beim Regen die Tropfen niederfallen, so reinigt der Wassertropfen die Atmosphäre. (Hygienische Bedeutung des Wassertropfens.) — Wasser in Verbindung mit Luft ist ein wirksames Oxydationsmittel (siehe auch bei O und H_2O_2). Unsere Bäche und Flüsse mit Gefäll reissen Massen von Luft mit sich und oxydieren organische Stoffe während ihres Laufes, wodurch in erster Linie die selbstreinigende Kraft der Flüsse erklärt werden kann.

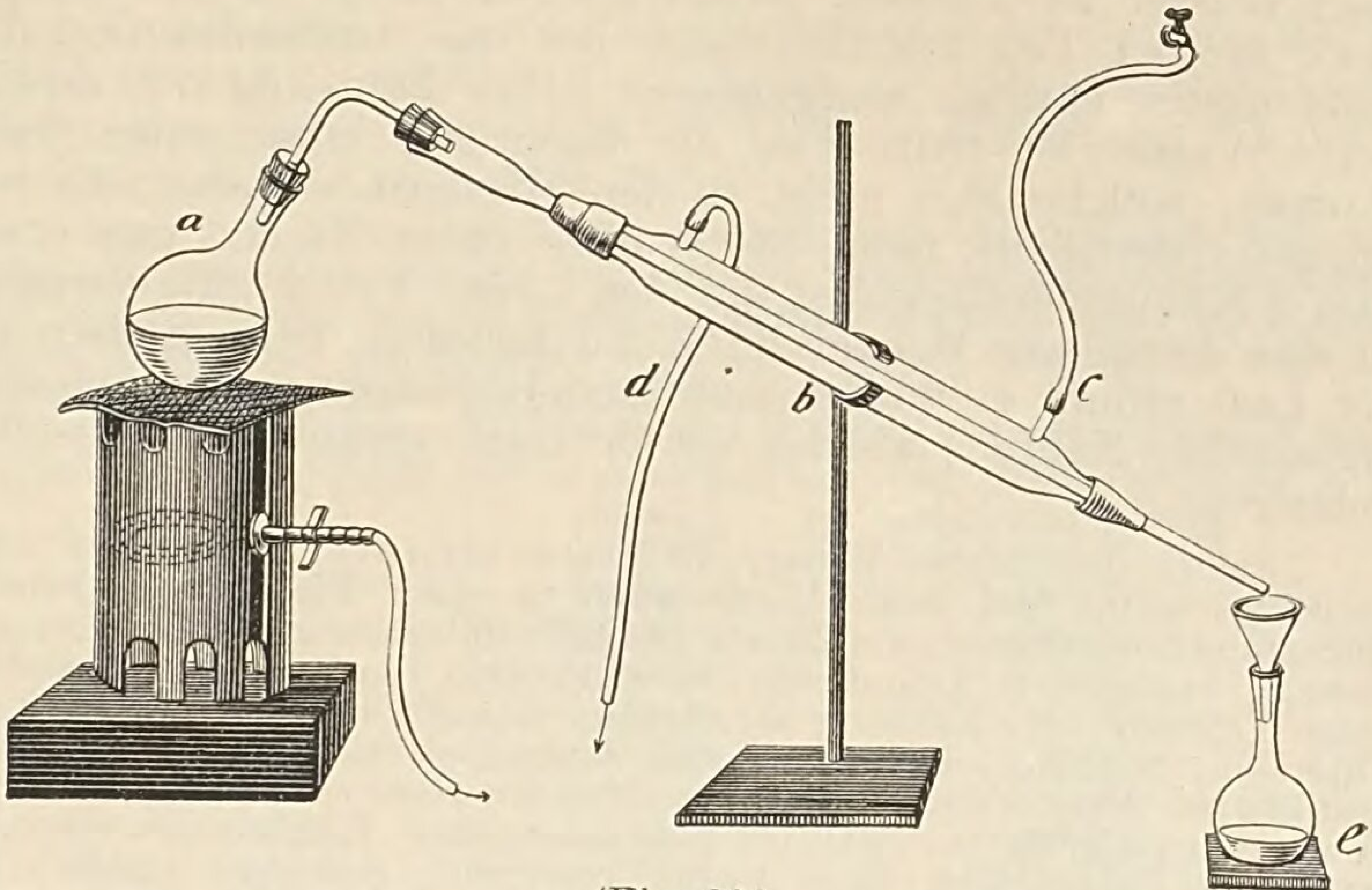
wichtsteile Wasser bestehen aus 16 Gewichtsteilen Sauerstoff und 2 Gewichtsteilen Wasserstoff. An Stelle eines zweiwertigen Sauerstoffatoms im Sauerstoffmolekül treten bei der Wasserbildung 2 einwertige Wasserstoffatome ein.

$$\begin{array}{ccccc} H - H + O & & O & & O \\ \quad\quad\; \| & = & /\backslash & + & /\backslash \\ H - H + O & & H\;H & & H\;H \end{array}$$

Bei der Elektrolyse des Wassers sind die sehr festen gegenseitigen Bindungen des Wasserstoffes mit Sauerstoff gelöst worden; dasselbe bewirken, wie wir beim Wasserstoff gesehen haben, Metalle bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur und andere Elemente, wie z. B. Chlor u. s. w. Auch grosse Hitze, 1000—2500° C., allein ist imstande, das Wasser in seine Bestandteile zu zerlegen, einen Zerfall dieses Atomkomplexes herbeizuführen, und zwar geht dieser Zerfall allmählig mit steigender Temperatur vor sich. Am besten gelingt diese Wasserzersetzung durch Leiten von Wasserdampf durch eine auf 1000—2000° C. erhitzte Platinröhre. Solche Zersetzungen, bei welchen bei eintretender Temperaturerniedrigung eine Rückbildung, hier also eine Wiedervereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff stattfindet, heisst man Dissociation. Wir finden diese bei vielen anderen Körpern. So zerfallen bei hohen Temperaturen komplizierte Moleküle der Elemente in einfachere, z. B. $S_6 = S_2 + S_2 + S_2$.

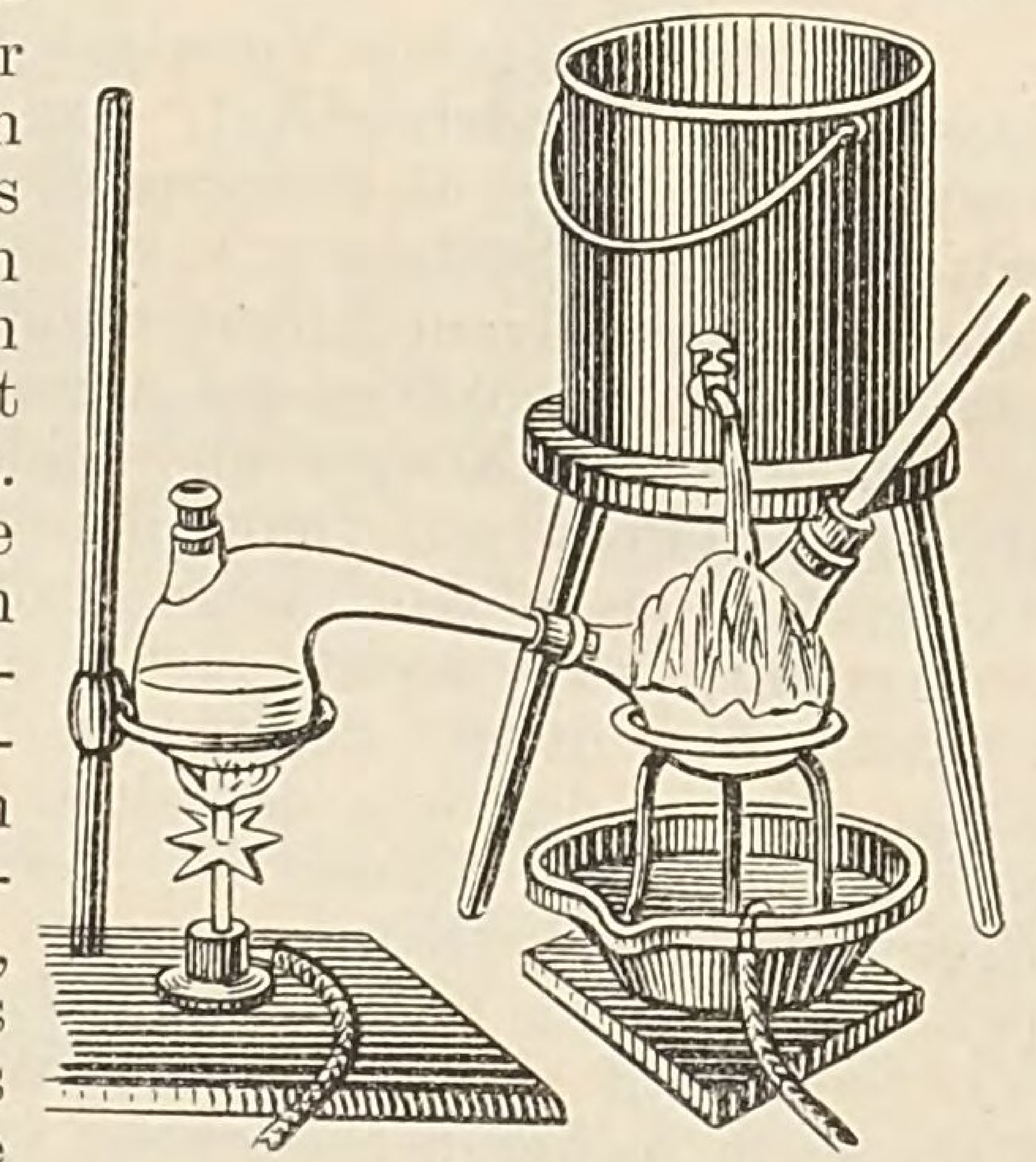
Darstellung des reinen Wassers.

Infolge des reichlichen Vorkommens überall, wird das reine Wasser nicht durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff künstlich (synthetisch), sondern durch Reinigung des stets mehr oder weniger durch mineralische Stoffe verunreinigten, natürlich vorkommenden Wassers hergestellt. Es geschieht dies durch die Destillation, eines in der Chemie vielfach angewandten Prozesses, zur Trennung, bei höherer Temperatur flüchtiger Körper von, bei diesen Temperaturen nicht flüchtigen Körpern. Die erhaltenen Dämpfe des flüchtigen Körpers werden durch Abkühlung wieder verdichtet. Die Destillation des Wassers wird im kleinen in Kolben oder Retorten von Glas, im grossen in kupfernen, zinnernen und eisernen Destillationsapparaten und Kühlungsvorrichtungen der verschiedensten Konstruktion ausgeführt. Wir veranschaulichen uns die Destillation des Wassers in beistehenden Figuren (23 und 24). Im Kolben a, welcher der gleichmässigen Wärmeverteilung wegen auf einem Drahtnetze steht, befindet sich das Wasser und wird zum Kochen erhitzt; der Kolben ist mit dem Kühler b verbunden, in dem die Wasserdämpfe kondensiert werden. Der Kühler besteht aus einer weiten, unten und oben geschlossenen Glasröhre, durch die eine längere Glasröhre, wodurch die Dämpfe streichen, geführt ist. Durch die äussere grössere Röhre fliesst stets Wasser zur Abkühlung, wird bei c eingeleitet, bei d abgeleitet. Das kondensierte Produkt (destilliertes Wasser) fliesst in den Kolben e. Eine andere Vorrichtung zur Destillation sehen wir in Fig. 24. Die Destillation



(Fig. 23.)

wird in einer Retorte vorgenommen, deren Hals bis zur Mitte in den Kolben oder die sogenannte Vorlage eingeführt ist. Letztere wird durch beständiges Auffliesen von Wasser abgekühlt. Bei Destillationen destilliert man nie, bis alles übergegangen ist, sondern unterbricht dieselben, wenn etwa noch $^{1}/_{10}$ der Flüssigkeit in der Retorte sich befindet. Auf diese Weise werden die flüchtigen Wasserdämpfe von den nicht flüchtigen Bestandteilen des Wassers (Kalksalze, organische Substanzen u. s. w.) getrennt.*) Die Destillation genügt aber nicht, um vollständig chemisch reines Wasser zu erhalten; denn das zur Destillation verwendete Wasser enthält auch Luft, meist Ammoniak und Kohlensäure, welche noch flüchtiger sind, als die Wasserdämpfe. Um auch diese flüchtigen Körper



(Fig. 24.)

*) Bei der Destillation überwiegt der Dampfdruck den Luftdruck; der entstehende Dampf wird durch Abkühlung verdichtet. Man unterscheidet Destillationen bei gewöhnlichem Drucke, dann bei Druckverminderung und Druckerhöhung, z. B. mit gespannten Wasserdämpfen oder anderen Dämpfen oder Gasen. Trennung flüssiger flüchtiger Körper durch Verschiedenheit ihres Siedepunktes und gesonderte Auffangung der Destillate nennt man fractionierte Destillation.

vom Wasser zu trennen, wird der erste Anteil des Destillats, etwa der 10. Teil des Destillats, der das Ammoniak und die Kohlensäure enthält, weggegossen. Das dann folgende destillierte Wasser ist rein. Um die flüchtigen organischen Substanzen, welche sich meist in den Wässern befinden, zu beseitigen, destilliert man das Wasser unter Zusatz von etwa 0,05 g Kaliumpermanganat auf den Liter. Frisch aufgefangen, ist das destillierte Wasser luft- und keimfrei, beim Stehen an der Luft nimmt es wieder Luft und Kohlensäure auf, ebenso organische Keime, welche durch Luft (Staub) in dasselbe gelangen.

Reines destilliertes Wasser (Aqua destillata) muss farb- und geruchlos sein, darf beim Verdampfen in einer Platinschale keinen Rückstand hinterlassen; auf Zusatz von Silbernitratlösung, Chlorbaryumlösung, oxalsaurem Ammoniak, Nessler'schem Reagens darf dasselbe keine Trübung oder Färbung annehmen, woraus die Abwesenheit von Chloriden, Sulfaten, Kalksalzen und Ammoniak sich ergiebt. Heisses destilliertes Wasser darf, mit einigen Tropfen einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) bis zur schwachen Rotfärbung versetzt, erst nach einiger Zeit diese Farbe verlieren. Sofortige Entfärbung deutet bei Abwesenheit von salpetriger Säure, auf leicht oxydierbare, organische Stoffe. Da Wasser beim Stehen Luft absorbiert, so muss für gewisse Zwecke, wenn man bei Lösungen Oxydationen vermeiden will, z. B. bei Eisenoxydulsalzen, luftfreies, d. i. durch Kochen von Luft befreites Wasser angewendet werden.

Bei der vielfachen Verwendung des destillierten Wassers ist dasselbe ein Handelsartikel. Dasselbe muss in all' den Fällen verwendet werden, in welchen die im Wasser enthaltenen Kalksalze, Chloride, Sulfate u. s. w. störend wirken, also bei chemischen Arbeiten, beim Arbeiten mit Silbersalzen, so in der Photographie, zum Nachfüllen der Accumulatoren u. s. w. Das Wasser ist ein neutraler Körper und bildet einen Vermittler fast aller chemischen Prozesse. Denn, damit die festen Körper aufeinander wirken können, ist eine innige Berührung ihrer kleinsten Teilchen notwendig, was meist nicht durch mechanisches Mischen, sondern nur durch Schmelzen oder Lösen bewirkt werden kann. Daher der Satz der alten Chemiker: Corpora non agunt, nisi fluida. Das Wasser ist nicht brennbar und unterhält das Brennen anderer Körper nicht, abgesehen von hohen Temperaturen, wenn eine Dissociation des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff eintritt. Reines Wasser ist in dünnen Schichten farblos, in dickeren Schichten von blauer Farbe; andere Färbungen rühren von Beimischungen (braune Moorwasser z. B. verdanken ihre Farbe gelösten Humussubstanzen) oder vom Untergrunde her (Farbe des Seewassers u. dgl.). Wie der Wasserstoff bei den Gasen, so dient das Wasser bei den flüssigen und festen Körpern als Einheit für deren Volumen- oder specifisches Gewicht (Dichte). Unter dem specifischen Gewichte fester und flüssiger Körper versteht man die Zahl, welche angiebt, wie viel ein Volumen eines Körpers schwerer ist, als ein gleiches Volumen Wasser bei gleicher Temperatur. Die Verhältniszahl der absoluten Gewichte gleicher Raumteile eines flüssigen oder festen Körpers und Wasser = 1 ist also

das specifische Gewicht. Ein Liter Wasser wiegt 1000 g, ein Liter Quecksilber wiegt 13590 g, demnach ist das specifische Gewicht des Quecksilbers = 13,59 g. Als Vergleichungstemperatur nimmt man + 4° C. (grösste Dichte des Wassers), im praktischen Leben aber 15° C.

Zum Zwecke der leichteren Umrechnung der Volumen und specifischen Gewichte, welche bei anderen Temperaturen ermittelt wurden, auf die Norm von 15° C. dient folgende Tabelle. Absolut korrekt ist sie freilich nur für Wasser, doch kann sie sehr annähernd auch für wässerige Flüssigkeiten gebraucht werden.

Volumen und spec. Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit Wasser bei 15° C. = 1.00000 gesetzt.

Grad C.	Volumen.	Specifisches Gewicht.
10	0.999412	1.000587
11	0.999504	1.000495
12	0.999611	1.000389
13	0.999729	1.000270
14	0.999860	1.000139
15	1.000000	1.000000
16	1.000158	0.999841
17	1.000319	0.999680
18	1.000507	0.999493
19	1.000700	0.999299
20	1.000902	0.999098
21	1.001115	0.998880
22	1.001335	0.998664
23	1.001563	0.998439
24	1.001798	0.998205
25	1.002045	0.997958
26	1.002301	0.997704
27	1.002565	0.997441
28	1.002839	0.997169
29	1.003118	0.996888
30	1.003409	0.996602

Will man wissen, welches Volumen oder specifisches Gewicht eine bei 15° gemessene wässrige Lösung bei irgend einer anderen Temperatur haben wird, so multipliziert man den bei 15° C. gefundene Wert mit der bei der gesuchten Temperatur angegebenen Zahl für Volumen oder specifisches Gewicht. Im umgekehrten Falle, wenn man wissen will, welches Volumen oder specifisches Gewicht eine bei anderer Temperatur bestimmte Lösung bei 15° C. haben würde, so dividiert man durch beigegebene Zahlen.

Wie alle anderen Körper wird das Wasser in der Wärme ausgedehnt, in der Kälte zusammengezogen. Das Wasser kennen wir in allen 3 Aggregatzuständen, im festen (Eis, Schnee), flüssigen und gasförmigen (Dampf) Zustande, das flüssige Wasser erstarrt bei 0° C. zu Eis, es geht in den starren Zustand über und krystallisiert in rhomboëdrischen Formen des hexagonalen Systems (Schneeflocken). Beim Abkühlen zeigt das Wasser ein von den meisten anderen Körpern abweichendes Verhalten. Während diese nämlich bei der Erkaltung eine gleichmässige, mit der abnehmenden Temperatur zunehmende Verringerung ihres Volumens, eine Kontraktion erleiden, erreicht das Wasser bei + 4° C. seine grösste Dichte, bei weiterer Abkühlung dehnt es sich gegen die Regel wieder aus, sein Volumen wird grösser, sein specifisches Gewicht geringer. Die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren beträgt gegen $^1/_{11}$ und, während 1 ccm Wasser bei + 4° C. 1 g wiegt,

so wiegt 1 ccm Eis nur 0,92 g, daher schwimmt das Eis auf dem Wasser.

Dieses Verhalten des Wassers spielt eine grosse Rolle im Haushalte der Natur. Wenn beim Beginne der kalten Jahreszeit das Wasser unserer Flüsse und Seen erkaltet, erlangt zuerst das Wasser der Oberfläche eine niedrigere Temperatur, es wird schwerer und sinkt zu Boden, während das wärmere, leichtere Wasser tieferer Schichten an seine Stelle tritt, bis auch dieses, abgekühlt und schwerer geworden, niedersinkt. So geht dieser Prozess, der die Abkühlung der ganzen Wassermasse bewirkt, fort, bis das ganze Wasser auf + 4° C. erkaltet ist, also noch oberhalb des Gefrierpunktes.

Bei weiterer Erkaltung wird das Wasser nun nicht mehr dichter, sondern es wird leichter, vergrössert sein Volumen, bleibt auf der Oberfläche und schützt so die unterhalb gelegenen Partien vor weiterer Abkühlung. Es gefriert nur das oberflächlich befindliche Wasser; das Eis kann eine beträchtliche Dicke erreichen; aber in einiger Tiefe hat das Wasser immer noch eine Temperatur von + 4° C. Würde das Wasser bis zum Gefrierpunkte immer dichter, so würde, am Gefrierpunkte angelangt, die übrige ganze Wassermasse zu Eis erstarren, was von einer Vernichtung aller der im Wasser befindlichen Tiere, Fische u. dgl. begleitet wäre. Die heissesten Sommer könnten dann die Eismassen unserer Flüsse und Seen nicht mehr auftauen, und wir würden ein kaltes Klima besitzen. So sind die anscheinend geringfügigsten Verhältnisse von eminenter Wichtigkeit und von den grössten Folgen begleitet. Die Ursache dieser Verhältnisse liegt jedenfalls in der verschiedenen Struktur, in dem Aufbaue der Wassermolekularkomplexe bei 4° C. und bei 0° C.

Infolge der Ausdehnung beim Gefrieren und des dabei statthabenden Druckes zersprengt das Wasser bei der Eisbildung selbst eiserne Gefässe, in denen es eingeschlossen ist.

Eine Folge dieser Ausdehnung beim Gefrieren des Wassers ist auch die Verwitterung unserer Gebirge, der Gesteine unserer Bauten u. s. w., indem das Wasser deren Poren ausfüllt, und beim Gefrieren die Steinmassen durch den stattfindenden Druck lockert. Diese Verwitterung der Gebirge ist wiederum eine Bedingung für das Pflanzenleben unseres Planeten, indem hierdurch neues Nahrungsmaterial für die Pflanzen dem Boden zugeführt wird. Die Gesteine unserer Bauten könnten durch Imprägnieren mit wasserundurchlässigen, beständigen Stoffen, z. B. Paraffin, vor dem Eindringen des Wassers und damit vor der Frostwirkung, dem Gefrieren, geschützt werden. Man begreift diese grossartige Wirkung, wenn man bedenkt, dass 1000 Volumen Wasser von 0° C. 1070 Volumen Eis von 0° C. geben. Wasser und Eis leiten die Wärme und Elektricität schlecht.

Das Eis ist durchsichtig und farblos, in grossen Massen blau. (Die weisse Farbe des Kunsteises rührt von zahlreichen eingeschlossenen Luftbläschen her.) Unter starkem Drucke gefriert das Wasser nicht; auch kann man das Wasser, das sich in Ruhe befindet, unter 0° C. abkühlen, ohne dass es gefriert (Unterkühlung). Bei starkem Drucke schmilzt das Eis, um bei vermindertem Drucke wieder zu erstarren. Diese Eigenschaft bewirkt, dass das Eis einer Bewegung fähig ist, und dass sich Eisstücke zu kompakten, gleichartigen Massen vereinigen (Regelation, Gletschereis). Das Eis schmilzt in warmer Luft oder bei Erwärmen zu Wasser. Dabei erhöht sich die Temperatur des Eises nicht, solange noch Eis vorhanden ist. Die zugeführte Wärme wird dazu verbraucht, das Eis in Wasser zu verwandeln; die Wärmebewegungen gehen in

Energie, in Bewegungen der kleinsten Wassermoleküle über. Deshalb wird das Wasser, solange noch Eis vorhanden ist, nicht warm. (Schmelzwärme oder latente Wärme, weil sie sich gleichsam mit dem Körper verbunden hat, für unser Gefühl und das Thermometer verschwunden ist.) Die verschiedenen Körper erfordern, um auf gewisse Temperaturen gebracht zu werden, eine verschiedene Wärmemenge (specifische Wärme, Wärmekapacität). Da das Wasser die grösste Wärmekapacität hat, also am meisten Wärmezufuhr bedarf, um auf eine bestimmte Temperatur gebracht zu werden, so nimmt man das Wasser als Einheit an. Man bezeichnet die Wärmemenge, welche erforderlich ist, 1 kg Wasser um 1° C. zu erwärmen, als eine Wärmeeinheit oder Kalorie. Um Eis zu schmelzen, bedarf man 79 Kalorien, d. h. man benötigt zum Schmelzen von 1 kg Eis so viel Wärme, als erforderlich ist, um 79 kg Wasser von 0° C. auf 1° zu erwärmen. Da das Wasser die grösste Wärmekapacität besitzt, so ist es die geeignetste Flüssigkeit zum Kühlen.

Alle Körper dehnen sich beim Erwärmen aus und vergrössern ihr Volumen, ziehen sich umgekehrt beim Abkühlen wieder zusammen. Die Ausdehnung durch die Wärme ist für jeden Körper verschieden. Sie ist am grössten bei den Gasen, am geringsten bei den festen Körpern. Die Grösse, um welche sich ein Körper bei einer Erwärmung von 1° C. ausdehnt, nennt man seinen Ausdehnungscoëfficienten.

Die Flüssigkeiten dehnen sich sehr ungleich und unregelmässig aus, d. h. ihr Ausdehnungskoëfficient ist für verschiedene Temperaturen verschieden. Wasser und Weingeist z. B. dehnen sich bei höherer Temperatur stärker aus als bei niederer. Für die gewöhnlichen Temperaturen macht hiervon das Quecksilber eine Ausnahme. Es dehnt sich von allen Körpern am gleichmässigsten dabei aus und ist daher vor allem als Füllsubstanz für Thermometer geeignet.

Die Temperatur des schmelzenden Eises (Eispunkt, Schmelzpunkt) ist der Nullpunkt der Thermometer von Celsius und Reaumur. Als zweiten Fixpunkt nimmt man den Siedepunkt des Wassers bei 760 mm Luftdruck an. Der Raum zwischen Eis- und Siedepunkt ist bei der Reaumurschen Skala in 80, beim Celsius-Thermometer in 100 gleiche Teile geteilt. Die beiden Thermometerangaben verhalten sich daher wie 4 : 5 oder 20° R. = $\frac{20}{4} \times 5$ d. i. 25° C. Für chemische, überhaupt wissenschaftliche Zwecke ist das Celsiusthermometer gebräuchlich, im Hause ist noch immer das Thermometer von Reaumur üblich. In England und Amerika benützt man das Thermometer von Fahrenheit. Hierbei ist der Nullpunkt — 32° C., der Siedepunkt 212° C. Zur Umwandlung von Fahrenheitgraden in Reaumur und Celsius hat man von ersteren zuerst 32 abzuziehen und den Rest mit $^4/_9$, bezw. $^5/_9$ zu multiplizieren. + 90° C. Fahrenheit sind z. B. 32 $^2/_9$° C.*) Für Temperaturen unter 0° C. werden meist Weingeistthermometer (gefärbter Weingeist) als Füllmaterial, für Temperaturen über 300° C. Luft- oder Metallthermometer, sogen.

*) $R = \frac{C \times 4}{5} = \frac{(F - 32) \times 4}{9}$; $C = \frac{R \times 5}{4} = \frac{(F - 32) \times 5}{9}$;

$$F = \frac{R \times 9}{4} + 32 = \frac{C \times 9}{5} + 32.$$

Pyrometer angewandt. Thermometer verändern sich mit der Zeit, es ist also nötig, dieselben durch Feststellung des Null- und Siedepunktes öfters zu kontrollieren.

Beim Erhitzen des Wassers geht dasselbe in den gasförmigen Zustand über (Wasserdampf). Bei 760 mm Luftdruck siedet das Wasser bei 100° C. = 80° R. Beim Beginne des Siedens entstehen am Boden der Wasserschichte Dampfblasen, welche in den kälteren Schichten wieder verdichtet werden (sogenanntes Singen). In Metallgefässen tritt infolge der besseren Wärmeleitung das Sieden um 1—1½° früher ein, als in Glas- und Porzellangefässen. Das Eintreten des Siedens wird oft z. B. bei glatten Wandungen der Gefässe infolge des Adhärierens der Dampfblasen an den Wandungen verzögert (Siedeverzug), und es findet dann plötzlich stossweises Sieden statt. Durch Einbringen von scharfkantigen Körpern (Porzellan, Glasscherben u. s. w.) kann dieser Unannehmlichkeit, z. B. bei Destillation, vorgebeugt werden. Der Siedepunkt des Wassers und aller Flüssigkeiten ist je nach dem Barometerstande, d. h. dem verschiedenen Luftdrucke verschieden.

Wasser siedet z. B. bei 760 mm Druck bei 100° C., bei 780 mm Druck bei 100,73° C., bei 750 mm Druck bei 99,3° C., bei 700 mm Druck bei 97,2° C., bei 670 mm Druck bei 96,5° C. u. s. w.

Eine Flüssigkeit siedet also dann, wenn sie diejenige Temperatur erreicht hat, bei der die Spannkraft ihres gesättigten Dampfes dem äusseren Drucke gleich ist.*) Bei gewöhnlichem Drucke kann das Wasser also nie heisser werden als 100° C. Salzlösungen haben ihrer Konzentration entsprechend höheren Siedepunkt als das Lösungsmittel, so z. B. siedet eine gesättigte Natronlauge bei 215° C., gesättigte Kochsalzlösung bei 208,3° C., gesättigte Chlorcalciumlösung bei 179° C. Man benützt solche Lösungen zur Erzielung höherer Temperatur im Wasserbade.

Ein Volumen Wasser von 100° C. giebt 1600 Volumen Wasserdampf. Aus dieser grossen Ausdehnung erklären sich die kolossalen Wirkungen, welche das Wasser beim plötzlichen Übergange in Dampf ausübt (Dampfkesselexplosionen) oder bei seiner Bildung in Dampfgestalt (Knallgasexplosionen) bewirkt. Ein Liter Wasserdampf wiegt 0,8064 g, also rund neunmal so viel als ein Liter Wasserstoffgas. Dampfkesselexplosionen erfolgen durch plötzlich stattfindende Dampfentwicklung in solchem Masse, dass dieselbe die Kesselwandungen zerreisst.

Solche spontane Dampfentwicklung tritt ein, wenn in Kesseln (der Dampfraum soll ungefähr gleich dem Wasseraum sein) zu viel oder zu wenig Wasser vorhanden ist, oder wenn der Druck plötzlich vermindert wird. Nehmen wir z. B. an, es seien in einem Kessel 2000 l Wasser

* Sieden ist das Überwinden des Atmosphärendruckes durch den Dampfdruck. Anwendung der Siedepunktsbestimmungen von Lösungen zur Bestimmung des Molekulargewichtes (siehe auch Gefrierpunkterniedrigung). Äquimolekulare Lösungen zeigen, sofern sie mit den gleichen Gewichtsmengen desselben Lösungsmittels hergestellt sind, gleiche Siedepunktserhöhung, (ebenso gleichen osmotischen Druck).

bei 6 Atmosphären Druck. Diese entsprechen einer Temperatur von 160° C. Wir haben also 60° C. über die Kochwärme des Wassers. Wird nun das Ventil des Kessels geöffnet, so reduziert sich der Gasdruck plötzlich auf eine Atmosphäre, das Wasser wird stürmisch bei der hohen Temperatur kochen, es wird sich eine kolossale Dampfmenge mit einem Male entwickeln, und es tritt, wenn der Raum im Kessel nicht genügt (wenn zu viel Wasser im Kessel ist), Explosion ein. Es gehen nämlich in unserem Falle 222 l Wasser ($\frac{2000 \times 60}{\text{W. E } 540} = 222$) plötzlich in Dampf über. Da ein Liter Wasser aber 1600 l Wasserdampf giebt, so verlangen die entstehenden Dämpfe einen 1600 mal so grossen Raum. Explosionen treten meist auf, wenn das Sicherheitsventil geöffnet wird; es tritt dann durch Druckverminderung der oben beschriebene Fall ein. Im Falle, dass zu wenig Wasser im Kessel ist, findet eine Überhitzung der Kesselwandungen statt; es erfolgt dann in diesem überhitzten Raume plötzlich Verdampfung einer relativ grossen Wassermenge. Auch Einlassen (Speisen) von Wasser in leergebrannte Kessel kann infolge plötzlicher Dampfentwicklungen zu Explosionen Veranlassung geben.

Wie bei allen anderen Flüssigkeiten findet beim Wasser Verdampfung schon unter der Siedetemperatur statt (Verdunstung).*)

Bei der Verdunstung reissen sich einzelne Moleküle aus dem Molekularverbande der Oberfläche der Flüssigkeit los. Der Wasserdampf ist leichter als die Luft (1 Liter 0,806 g) Eine Zunahme desselben in der Luft (Südwestwinde) bewirkt deshalb ein Sinken des Barometerstandes. Im Durchschnitt sind in 100 l. Luft = 1 Liter Wasserdampf.

Leicht verdunstende Körper nennt man flüchtig.

Die Spannkraft der Dämpfe wird durch die Höhe einer Quecksilbersäule, der sie das Gleichgewicht halten, gemessen. Die Spannkraft des Wasserdampfes ist z. B. bei — 20° C. 0,93 mm, bei 0° C. = 4,6 mm, bei 20° C. = 17,4 mm, bei 40° C. = 54,9 mm, bei 100° C. = 760 mm, bei 120° C. = 1491 mm. Beim Übergange von Wasser in Dampf, also zur Vermehrung der Energie der Wassermoleküle bedarf es wie beim Übergange des Eises in Wasser einer gewissen Wärmemenge (latente Wärme). Zur Verwandlung von einem Teile Wasser von 100°C. in Dampf von 100°C. sind 536,5 Kalorien nötig. Umgekehrt wird beim Übergange von Dampf von 100° C. in Wasser von 100° C. ebensoviel Wärme frei, indem ein Teil der Bewegungen der Wassermoleküle sich in Wärmebewegung verwandelt. Mit 1 kg Wasserdampf können rund $5^1/_{10}$ kg. Wasser von 0° auf 100° C. erwärmt werden. Der Wasserdampf dient daher zur Wärmeübertragung (Heisswasserheizung, Dampfheizung), zur Erhitzung von Flüssigkeiten u. s. w. Wird dabei der Dampf direkt in die zu wärmende Flüssigkeit geleitet, wobei sich das kondensierte Wasser der Flüssigkeit beimischt, so erhitzt man mit direktem Dampfe. Mit indirektem Dampfe wird erhitzt, wenn derselbe in innerhalb der Flüssigkeit liegende Röhren oder Gefässe mit doppelten Wandungen geleitet wird. Wird Wasser unter Druck erhitzt, so nimmt es, entsprechend dem Drucke höhere

*) Im luftleeren oder luftverdünnten Raume verdunsten die Flüssigkeiten schon bei sehr niederer Temperatur. Anwendung zur Destillation im luftverdünnten Raume bei Körpern, welche bei höherer Temperatur leicht zersetzlich sind.

Temperatur an, als der Siedepunkt. Die höheren Dampfspannungen drückt man in Atmosphären (je 760 mm Quecksilber) aus.*) Die Temperatur des Dampfes beträgt bei 1 Atmosphäre (1 kg Druck auf 1 qcm) 100° C., bei 2 Atmosphären 120,6° C., bei 3 Atmosphären 133,9° C., bei 6 Atmosphären 159,2° C., bei 10 Atmosphären 180,3° C. u. s. w. Auf der Möglichkeit, Wasser in geschlossenen Gefässen, also unter Druck über seinen normalen Siedepunkt zu erhitzen, wobei durch den Druck des am Entweichen gehinderten Dampfes weitere Dampfbildung nicht stattfinden kann, beruht die Verwendung der sogenannten Papin'schen Töpfe oder Autoklaven, bei welchen Zersetzungen und Lösungen bewirkt werden können, die beim gewöhnlichem Siedepunkte nicht möglich sind. Als überhitzten Dampf bezeichnet man solchen, der im gesättigten Zustande bei Abwesenheit von Wasser in einem geschlossenen Gefässe erwärmt wird, so dass seine Spannkraft erhöht wird.**) Infolge der Verdunstung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur sind alle aus wässerigen Flüssigkeiten ausgeschiedenen oder mit Wasser gewaschenen Gase, ebenso auch die Luft, feucht. Wasserdampf ist daher stets mehr oder weniger in der Luft, mit welcher er sich mischt, vorhanden. (Gase mischen sich in allen Verhältnissen.)

Die Verdunstung des Wassers ist die Ursache des Kreislaufes des Wassers.

Unter dem Äquator verdunstet jährlich eine Menge Wasser durch die Thätigkeit der Sonnenstrahlen, welche einer 9 m hohen, gleichmässig über der ganzen Erde verbreiteten Wasserschichte entspricht. Durch Abkühlung wird der Wasserdampf zu Wasserbläschen (Nebel, Wolken, Tropfen, Regen) verdichtet. Wasserdampf und Wassernebel ist also nicht gleich. Wasserdampf ist durchsichtig, Nebel ist schon verdichtet, kondensierter Wasserdampf, also zu feinsten Tröpfen verdichtetes flüssiges Wasser.

Bei der Verdunstung des Wassers wird wie bei allen verdunstenden Körpern Wärme gebunden, also der Umgebung Wärme zu der für die Umwandlung in Dampfgestalt nötigen Energie entnommen. Daher wirken verdunstende Körper abkühlend (Abkühlung durch Regen, Kühlerhaltung von Flüssig-

*) Dies sind sogenannte alte Atmosphären = 0° C. mit 760 mm = 1,033 kg Druck auf den qcm. Neue Atmosphären sind gleich dem Drucke von einem Kilo auf den qcm.

**) Die Erhitzung von Körpern, von Flüssigkeiten (Abdampfen) geschieht entweder über freiem Feuer, im Wasser-, Öl- oder Sandbade oder mit indirektem Dampfe. Bei den Wasserbädern wird Wasser in kupfernen oder emaillierten Gefässen zum Sieden erhizt und die abzudampfende Flüssigkeit in einem Porzellan-, Platin- oder Glasgefäase den Waserdämpfen ausgesetzt. Es ist hierbei nötig, dass im Wasserbade das Wasser von Zeit zu Zeit ergänzt wird. Man hat Konstruktionen, wobei soviel Wasser nachfliesst, als verdampft (konstantes Wasserbad). Beim Erhitzen im Sand- oder Ölbade wird der zu erhitzende Körper der unmittelbaren Einwirkung der Flamme entzogen, es wird eine sehr gleichmässige Erhitzung erzielt. Ebenso benützt man Asbest, welchen man auf ein Drahtnetz giebt, oder Asbestplatten. Bei Anwendung des Wasserbades ist man sicher, dass die Temperatur des zu erhitzenden Körpers nie über 100° C. steigt.

keiten in porösen Gefässen u. s. w.). Die Wärmebindung bei der Verdunstung findet Anwendung bei der Darstellung des künstlichen Eises und Konstruktionen von Kältemaschinen.

Diese beruhen darauf, dass bei niederer Temperatur verdunstende Flüssigkeiten, z. B. Äther, Ammoniak, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd + Schwefeldioxyd (Piktet's Flüssigkeit) dem umgebenden Wasser soviel Wärme entziehen, dass das Wasser gefriert (künstliches Eis). Der Prozess ist ununterbrochen, indem die verdunstende Flüssigkeit im anderen Teile des Apparates wieder verdichtet wird.

Das Wasser ist ein Lösungsmittel (Auflösung) für die meisten Körper, sowohl für Gase, Flüssigkeiten, als für feste Körper. Man unterscheidet in Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Körper.*) Wir müssen hier unterscheiden zwischen der einfachen und der chemischen Lösung. Bei der einfachen Lösung findet eine stoffliche Veränderung nicht statt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels durch Verdunsten oder Verdampfen lässt sich der betreffende gelöste Körper wieder unverändert erhalten.

Bei dieser Lösung finden stets infolge von Energieänderungen Temperaturveränderungen, Wärmeerhöhung oder Temperaturerniedrigung statt. Bei der Lösung der Gase in Wasser (Absorption) findet eine bedeutende Wärmeentwicklung statt, indem ein Teil der lebendigen Kraft des Gases sich in Wärme verwandelt. Die Menge eines gelösten Gases ist häufig von Druck abhängig, ausgenommen bei leicht löslichen Gasen. Bei gewöhnlichem Luftdrucke kann Wasser z. B. das gleiche Volumen Kohlendioxyd aufnehmen. Bei höherem Drucke, z. B. bei unseren kohlensauren Wässern, ist etwa das doppelte Volumen Kohlendioxyd in Wasser gelöst. Das Lösungsvermögen der Gase in Flüssigkeiten sinkt mit der Temperaturerhöhung. Bei der Herstellung der Gase in Wasser und anderen Flüssigkeiten kühlt man daher das Lösungsmittel ab.

Bei der einfachen Lösung fester und flüssiger Körper in Lösungsmitteln findet eine Temperaturerniedrigung statt (Kälteerzeugung), indem zur Überführung des festen Körpers in die Lösung Wärme verbraucht wird, welche dann als Bewegungsenergie der kleinsten Teilchen des gelösten Körpers vorhanden ist. Eine Ausnahme findet statt, wenn neben der Lösung chemische Bindungen eintreten, wobei die Lösungskälte verringert, auch sogar Wärme auftreten kann, z. B. vom Lösen von wasserfreien Chlorcalcium oder von Schwefelsäure in Wasser. Es ist dies die Folge der chemischen Verbindung von Wasser mit diesen Körpern (Hydratbildung). Viele Körper, z. B. Kupfervitriol, Soda u. s. w. binden beim Krystallisieren eine stets bestimmte Menge Wasser (Krystallwasser).**) Viele Körper geben das Krystallwasser schon bei verhältnismässig niederer Temperatur, z. B. Zimmerwärme,

*) Absolut unlösliche Körper giebt es nicht. Unter gewissen Bedingungen ist jeder Körper löslich.

**) Haben solche Krystalle mehr Wasser, so sind sie feucht, haben sie weniger Wasser, so sind sie verwittert. Das Krystallwasser wird von den verschiedenen Körpern bei verschiedener Temperatur abgegeben. Das Krystallwasser bedingt oft die Farbe einer Verbindung. Krystallisiertes Kupfersulfat z. B. ist blau, entwässertes Kupfersulfat

unter Zerfall der Krystalle wieder ab (Verwittern). Das Krystallwasser kann durch Erhitzen ausgetrieben werden (Entwässern). Wasser, welches nicht durch Erhitzen ausgetrieben werden kann, ohne dass die Verbindung sich zersetzt, heisst man Konstitutionswasser.

Dieses Wasser ist als nicht fertig gebildet in der Verbindung zu betrachten. Man muss annehmen, dass hierbei eine Umlagerung und andere Bildung der Wasserbestandteile stattgefunden hat, welche erst wieder bei höherer Temperatur als Wasser austreten, z. B. $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$. In Krystallen nur mechanisch eingeschlossenes Wasser, z. B. bei Kochsalz, nennt man Decrepitationswasser. Bei Krystallisationsprozessen tritt infolge von Energieverlust des in den festen Zustand übergehenden Körpers Wärme, oft auch Licht auf (Krystallisationswärme).*)

Diese Wärme wird praktisch verwertet, indem man z. B. Salze in geschlossenen Gefässen schmilzt und dann mit schlechten Wärmeleitern umgiebt. Dieselben geben dann beim Krystallisieren die Schmelzwärme wieder ab.**) Schmilzt man z. B. krystallisiertes unterschwefligsaures Natron (+ 48° C.), so erkaltet die Flüssigkeit beim ruhigen Stehen bis auf + 18° C., ohne zu erstarren (Unterkühlung oder Überschmelzung). Sie erstarrt aber plötzlich bei Erschütterung oder beim Einwerfen eines Krystall's. Dabei steigt die Temperatur auf + 48° C. Bei höherer Temperatur vermögen die Lösungsmittel meist mehr von den in ihnen löslichen Körpern aufzunehmen als bei gewöhnlicher Temperatur. Heisses Wasser z. B. löst mehr Natriumsulfat als kaltes. Dagegen ist z. B. für Kochsalz die Löslichkeit bei jeder Temperatur fast gleich. Eine Lösung, welche von dem gelösten Körper so viel enthält, als sie bei einer gegebenen Temperatur aufnehmen kann, heisst man gesättigt. Eine mit einem Körper gesättigte Flüssigkeit ist noch fähig, andere Körper zu lösen. Aus einer bei einer gewissen Temperatur gesättigten Lösung scheidet sich bei der Abkühlung ein Teil des gelösten Salzes aus. Unter Umständen findet aber in einem solchen Falle nicht sofort eine Ausscheidung des festen Körpers statt (übersättigte Lösung). Dieselbe erfolgt aber dann plötzlich, wenn durch Bewegung, Hineinwerfen eines Krystalls u. s. w. der Anstoss dazu gegeben wird. Eine bestimmte Löslichkeit besitzen nur krystallisierbare, durch Membranen diffundierbare Körper***)

weiss. Mit Wasser befeuchtet, wird es wieder blau und erwärmt sich. Die Krystallwasserbindung geschieht unter Wärmeentwicklung. Auf der Krystallwasseraufnahme beruht unter anderem die Erhärtung des Gipses.

*) Beim Gefrieren wird infolge von Wärmeentwicklung der Eintritt der Winterkälte verzögert.

**) Z. B. Wärmeflaschen, gefüllt mit einem Gemische aus einem Teil essigsauren Natron mit 3—9 Teilen unterschwefligsaurem Natron.

***) Die Löslichkeit hängt nicht allein von der Art des Körpers, sondern auch von seiner Beschaffenheit ab. Die verschiedenen polymorphen und allotropen Formen der Körper besitzen z. B. verschiedene Löslichkeit. Bei der Berührung fester und flüssiger Körper ist an der Berührungsstelle die Konzentration des gelösten Körpers eine grössere als in der Lösung (Adsorption).

(Krystalloide), z. B. Kochsalz, während dies bei den nicht krystallisierenden Körpern, z. B. Leim, Gummi, Eiweiss, welche nicht durch Membranen diffundieren (Colloïde, amorphe Körper), nicht der Fall ist. Beim Lösen eines Körpers in einer Flüssigkeit müssen die gegenseitigen Anziehungskräfte seiner Substanzteilchen überwunden, die Anziehung zwischen seinen kleinsten Teilchen und denen des Lösungsmittels grösser sein. Beim Lösen fester und flüssiger Körper in Flüssigkeiten finden meist Kontraktionen statt. Gewisse Lösungen, z. B. bei der Hydratbildung sind als chemische Verbindungen aufzufassen. Bei Lösungen finden auch Dissociationen statt. Lösungen ein und desselben Körpers haben für denselben Gehalt das gleiche specifische Gewicht (Gehaltbestimmungen von Lösungen nach dem specifischen Gewichte). In verdünnten Lösungen nehmen die Körper einen Zustand an, der mit dem Gaszustande Ähnlichkeit hat. In verdünnten Lösungen sind die salzartigen Stoffe nicht als solche in wässeriger Lösung, sondern mehr oder weniger in ihre Bestandteile oder Jonen gespalten, welche mit bedeutender elektrischer Ladung versehen sind.

Die Kälteerzeugung beim Lösen von festen Körpern wird bei den sogenannten Kältemischungen angewendet. Die Grenze der Kälteerzeugung bildet der Gefrierpunkt der Salzlösung.*)

*) Der Gefrierpunkt des Wassers wird durch Salzgehalt erniedrigt. Eine gesättigte Lösung von Kochsalz erstarrt bei — 23,1° C., eine solche von Chlorkalcium erst bei — 55° C. Aus verdünnten Salzlösungen gefriert Wasser aus, die Salzlösung wird konzentrierter. Man benützt dieses Verhalten zum Trinkbarmachen des Meerwassers, in der chemischen Industrie (Ausfrieren) zur Konzentration leicht zersetzlicher Flüssigkeiten (z. B. Wasserstoffsuperoxyd). Hieraus erklärt sich auch, dass das Natureis meist reiner ist, als das entsprechende See- oder Flusswasser, vorausgesetzt, dass nicht die ganze Masse eines kleinen Wassers gefriert. Auf diese Weise lässt sich durch Ausfrieren auch Meerwasser geniessbar machen. Reines Wasser gefriert bei einer ganz bestimmten Temperatur 0° C. Ist im Wasser ein fester Körper gelöst, so wird die Gefriertemperatur erniedrigt, unter 0 C. Bei sehr verdünnten Lösungen treten beachtenswerte Erscheinungen ein. Durch starke Verdünnung werden nicht nur die Molekularverbände zerrissen (disgregiert), sondern auch noch die disgregierten Moleküle werden in Einzelnatome gespalten. Hat man in einer Lösung die gelöste Substanz disgregiert, so wird die Gefriertemperatur um so mehr herabgesetzt, je mehr Moleküle vorhanden sind. Auf die Natur des gelösten Körpers kommt es hier nicht an. Wenn also 1 l Wasser, in dem 1 g Chlornatrium mit n Molekülen enthalten sind, gelöst und disgregiert, bei minus $^1/_{30}$° C. gefriert, so gefriert auch 1 l Wasser in dem 1,751 Bromnatrium oder 1,268 Chlornatrium oder 1,855 Bromkalium enthalten sind, bei $^1/_{30}$° C., da in diesen äquivalenten Mengen gleich viele Moleküle enthalten sind. Wenn also Chlornatrium in viel H_2O gelöst ist, so wirken auf jedes Chloratom und jedes Natriumatom so viele Wassermoleküle anziehend ein, dass hierdurch die chemische Anziehung zwischen Chlor und Natrium und auch die elektrische Anziehung zwischen der + E. des Natriums und der — E. des Chlor's überwunden wird und jedes einzelne Chlornatrium-Molekül in 1 Atom Chlor und 1 Atom Natrium zerfällt. Da in diesem Falle alle Chloratome nur mit — E. ausgestattet sind, vereinigen sie sich nicht zu Molekülen, sondern stossen sich ab. Ebenso sind die Natriumatome mit + E. geladen. Die Anziehung zwischen dem negativen Chlor- und dem positiven Natriumatom kommt aber wegen der vielen Wassermoleküle

In der Praxis wendet man zur Kälteerzeugung ein Gemisch an aus 3 Teilen grob gepulvertem Eis mit 1 Teile Kochsalz (— 20° C.) oder ein Gemisch aus 3 Teilen krystallisierten Chlorcalcium und 1 Teile Schnee (— 48° C.). Für stärkere Abkühlung dient ein Gemisch aus fester Kohlensäure und Äther (— 83° C.). Im Gegensatze hierzu stehen die sogenannten Wärmemischungen, z. B. 4 Teile konzentrierter Schwefelsäure und 1 Teil Wasser (+ 120° C.). 1 Teil konzentrierte Schwefelsäure und 1 Teil Wasser (+ 95° C.), 1 Teil Ätzkalk und 1 Teil Wasser (+ 300° C.). Entzieht man einer Lösung das Lösungsmittel (Verdunsten, Verdampfen), so scheidet sich der gelöste Körper entweder in unregelmässiger Form ohne bestimmte Gestalt aus (amorphe Körper, z. B. Gummi)*) oder es nimmt derselbe beim Übergange in den festen Zustand regelmässige Gestalt an, begrenzt von Flächen, Kanten und Ecken. Die Moleküle sind hier regelmässig gruppiert (Krystallisation, Krystalle). Je langsamer der Krystallisationsprozess vor sich geht, desto grössere Krystalle erhält man. Bei schneller Abkühlung und Bewegung einer gesättigten Lösung eines Salzes erhält man meist nur ein Krystallpulver; durch Krystallisation werden Salze oft gereinigt (Umkrystallisieren). Die über den Krystallen befindliche Lauge heisst Mutterlauge.

Man unterscheidet 6 Krystallsysteme: 1) reguläres (z. B. Octaëder, Würfel, wie Chlornatrium, Alaun u. s. w.), 2) quadratisches (quadratische Säule u. s. w., Kaliumphosphat, Ferrocyankalium u. a.), 3) Hexagonales, z. B. Kaliumnitrat, Kalkspat u. s. w., 4) orthorhombisches oder rhombisches, z. B. Silbernitrat, Natriumsulfat u. s. w., 5) klinorhombisches oder monoklinisches, z. B. Eisen-, Magnesium-, Zinksulfat, 6) klinorhomboëdrisches oder triklines System, z. B. Kupfersulfat. Meist krystallisieren die Körper stets nur in einem System. Körper, die in mehreren Systemen krystallisieren, heisst man dimorph, trimorph u. s. w. Krystallisieren verschiedene Körper in ein und demselben System, so heisst man sie isomorph (Isomorphismus).

Der einfachen Lösung (physikalischen Lösung) entgegengesetzt ist die chemische Lösung, wobei eine Stoffveränderung stattfindet, der gelöste Körper also nach Entfernung des Lösungsmittels wesentlich andere Eigenschaften hat, z. B. Lösen von Natrium in Wasser, von Kupfer in Salpetersäure. Für die Metalle z. B. giebt es keine einfachen Lösungsmittel, ausgenommen die Metalle selbst. Die Lösung eines Metalles in einem anderen heisst man Legierung. Viele Körper besitzen das Vermögen, den Wasserdampf aus der Luft zu absorbieren und ihn zu Wasser zu verdichten, z. B. Schwefel-

nicht zustande. Es leistet hier die Energie der Wassermoleküle die Hauptarbeit. Im gleichen Raumteil aller Lösungen mit gleichem Gefrierpunkt sind gleich viele Moleküle enthalten oder äquimolekulare Lösungen haben gleichen Gefrierpunkt. (Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Gefrierpunktmethode.)

*) Amorphe Körper zeigen muscheligen Bruch und gekrümmte Flächen, entweder sichtbar mit blossem Auge oder bei entsprechender Vergrösserung. Krystallisierte Körper dagegen zeigen am Bruche grössere oder kleinere ebene Flächen.

säure. Diese festen Körper werden dadurch feucht und zerfliessen, z. B. Chlorcalcium, Pottasche.

Diese Stoffe nennt man hygroskopische Körper. Mehr oder minder besitzen alle, besonders Körper des Tier- und Pflanzenreiches, z. B. Haare, Wolle, Holz, Darmsaiten, diese Eigenschaft. Ursache ist jedenfalls die Anziehung, welche die Körperteilchen auf die in ihrer Nähe befindlichen Gasteilchen ausüben.

Stark hygroskopische Körper wendet man an zum Trocknen von Gasen, z. B. Luft, zur Trockenerhaltung von Räumen, z. B. auch von Kästen, in denen durch feuchte Luft verderbende Körper, z. B. Albuminpapier u. s. w. enthalten sind. Man benützt hierzu Chlorcalcium, Schwefelsäure u. a. Auch Kälte wirkt austrocknend.*)

Das Wasser, welches auf der Erdoberfläche als Meteor-, Quell-, Fluss-, Meerwasser zu unserer Verfügung steht, ist infolge seines Lösungsvermögens für die meisten Körper niemals chemisch rein, sondern enthält stets mehr oder weniger Stoffe, die es beim Durchgange durch die Luft oder den Boden aufgenommen hat.

Das Meteorwasser (atmosphärisches Wasser), welches durch die Verdichtung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes als Tau, Reif, Regen oder Schnee zur Erde fällt, nähert sich der Reinheit des destillierten Wassers, enthält aber neben absorbierter Luft und Kohlensäure geringe Mengen von Ammoniak, Salpetriger- und Salpetersäure, ausserdem eine Menge organischer Körper (Staub, niedere Lebewesen und deren Keime), in den Städten infolge der Steinkohlenfeuerung auch Schwefelsäure und Schweflige Säure. Der Gewitterregen enthält auch Wasserstoffsuperoxyd, das Regenwasser in der Nähe des Meeres auch Kochsalz. Das Meteorwasser kann in vielen Fällen an Stelle des destillierten Wassers, als weiches Wasser, welches fast keine festen, nicht flüchtigen Stoffe enthält, vorteilhaft Verwendung finden, z. B. zum Speisen von Dampfkesseln, zum Waschen u. s. w. Es neigt beim Aufbewahren leicht zur Fäulnis, nimmt üblen Geruch an, infolge der Anwesenheit niederer Lebewesen Indem das Meteorwasser durch den Erdboden sickert, nimmt es hier die löslichen Stoffe desselben auf, sammelt sich dann auf undurchlässigen Bodenschichten (Grundwasser) und kommt dann je nach der Bodenbeschaffenheit als Quell-, Bach-, Flusswasser zum Vorscheine oder wird durch gegrabene Brunnen heraufgepumpt. Das Grundwasser ist nicht in Ruhe, sondern in steter Bewegung und erhält auch seitliche Zuflüsse. Diese Grundwasser enthalten je nach der jeweiligen Bodenbeschaffenheit mehr oder weniger, Verunreinigungen als: absorbierte Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure); Salze, vorwiegend kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia, durch Kohlensäure in Lösung erhalten (als Bikarbonate) schwefelsauren Kalk (Gips), schwefelsaure Magnesia, Chlornatrium, Chlormagnesium, salpetersaures Kali, Kieselerde, seltener Eisen; dann auch organische Stoffe, humussaure Verbindungen, niedere Lebewesen (Bakterien) u. s. w. Als anormale Verunreinigungen gelten Gase, wie Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff, Ammoniaksalze, salpetrigsaure und phosphorsaure Salze, auch andere, z. B. metallische Verunreinigungen, z. B. Zink, Blei u. s. w. Wie erwähnt, spielt die Bodenbeschaffenheit hierbei die Hauptrolle, und Wasser aus der Granitformation hat eine andere Zusammensetzung

*) Exsiccatoren sind luftdichte, mittels abgeschliffener Glasplatten verschliessbare, meist gläserne Behälter, in denen hygroskopische Substanzen am Boden oder besser oben angebracht sind (Chlorcalcium, konzentrierte Schwefelsäure), so dass in diesem Raume sich vollständig trockene Luft befindet, in denen feuchte Körper ihr Wasser abgeben, trockene Körper vor Aufnahme der Feuchtigkeit geschützt werden.

in Beziehung auf die vorhandenen löslichen Stoffe als Wasser aus der Dolomit- oder Gypsformation. Ersteres wird arm an löslichen Salzen sein, letzteres wird solche in grossen Mengen enthalten.*) In Städten und in der Nähe menschlicher Wohnungen wird infolge des mit Auswurfstoffen beladenen Bodens (zunächst durch Jauchestoffe, Abortgruben u. s. w. verunreinigt), das Wasser einen Teil dieser Verunreinigungen aufnehmen.**) Die Verunreinigung kann, wenn deren Ursache nicht fortdauernd ist, in einiger Zeit durch Nitrifikation und Oxydation der organischen Stoffe (Bodenselbstreinigung) verschwinden.***) Anwesenheit einer grösseren Menge von Chloriden (Kochsalz), als im normalen Wasser einer Gegend vorkommt, deutet auf Verunreinigung durch Zufluss von Abortinhalt infolge des grossen Kochsalzgehaltes des Harns. Das Wasser der Quellen, Bäche und Flüsse ist selten rein, ebenso abhängig von der Gebirgsformation und von Zuflüssen und verschieden, je nachdem der Boden, den es durchfliesst, bebaut oder unbebaut ist, und Einflüsse von menschlichen Haushaltungen oder industriellen Etablissements (Abwasser) statthaben. Der Schlamm der Flüsse und Bäche (suspendierte Stoffe) besteht zumeist aus Thon, Sand, kohlensaurem Kalk und organischen Stoffen. Die Flüsse entledigen sich während ihres Laufes des grössten Teiles ihrer Verunreinigungen von selbst durch Sedimentation, Oxydation, durch die Lebensthätigkeit niederer Tiere und Pflanzen, z. B. Algen (Selbstreinigung der Flüsse). Diese Selbstreinigung der Flüsse findet verhältnismässig sehr schnell statt und ist z. B. schon innerhalb des Laufes von 30 bis 40 km beendet. Diese Selbstreinigung ist natürlich eine begrenzte. Von suspendierten Stoffen, auch Mikroorganismen, kann das Wasser durch Filtration (Sandfilter, Zellstoff, Kohle, Asbest, Mikromembranfilter, Asbestporzellan, Eisenschwamm) gereinigt werden.†)

*) Wasser aus der Granit- und solches aus der Dolomitformation enthalten z. B. folgende Bestandteile (mg per Liter):

Granitformation:		Dolomitformation:	
Rückstand	25	Rückstand	420
Organische Substanz	16	Organische Substanz	5
Salpetersäure	0	Salpetersäure	2
Chlor	4	Chlor	Spur
Schwefelsäure	4	Schwefelsäure	4
Kalk	10	Kalk	140
Magnesia	3	Magnesia	65
Härte	1,5	Härte	23

**) Hiervon erhält man ein Bild durch nachstehende Zusammenstellung: Münchener Normalwasser aus reinem Untergrunde und eben solches Wasser aus verunreinigtem Boden enthält (per Liter mg):

Münchener Normalwasser:		Münchener Wasser aus verunreinigtem Boden:	
Rückstand	244	Rückstand	592
Chlor	7	Chlor	90
Schwefelsäure	9	Schwefelsäure	9
Salpetersäure	10	Salpetersäure	86
Ammoniak	0	Ammoniak	viel
Salpetrige Säure	0	Salpetrige Säure	viel
Sauerstoffverbrauch	0,5	Sauerstoffverbrauch	2,8

***) Der Boden hat auch eine reinigende Kraft auf das Wasser, indem derselbe und die darauf wachsenden Pflanzen viele Stoffe beim Durchsickern des Wassers zurückhalten (Rieselfelder).

†) Die Trennung fester von flüssigen Körpern geschieht durch Absetzenlassen und Abgiessen der Flüssigkeit (Abhebern, Dekantieren). Beschleunigen kann man diese Trennung durch Absetzen, durch Centrifugieren; weiters benützt man zum Trennen fester und flüssiger Körper die Filtration (Filtrieren). Dies gründet sich auf die Anwendung poröser Scheidewände, deren Poren kleiner sind als die Teilchen des festen Körpers, wobei durch den Druck der Flüssigkeit letztere durch die

Die sicherste Reinigung des Wassers von Mikroorganismen, besonders zur Zeit von Epidemien, ist das Kochen des Wassers, da bei der Siedetemperatur des Wassers diese niederen Lebewesen getötet werden. Beim Stehen des Wassers entwickeln sich Gasbläschen (Luft und Kohlensäure), indem freie Kohlensäure und die Kohlensäure, welche den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia als Bikarbonate in Lösung hält (sogenannte halbgebundene Kohlensäure), entweicht. Der seines Lösungsmittels beraubte kohlensaure Kalk (und kohlensaure Magnesia) fällt nach und nach aus, auch bilden sich Algenvegetationen (grüner Absatz des Wassers). Je nach der Beschaffenheit des Wassers nimmt dasselbe aus bleiernen Leitungsröhren Blei auf. Je reiner das Wasser, je lufthaltiger es ist und je länger es in den Röhren steht, desto grösser ist diese Gefahr. Sehr kalkreiches Wasser setzt sehr bald kohlensauren Kalk auf die Innenwand der Röhre ab und nimmt dann kein Blei mehr auf. Immerhin ist es gut, in Bleiröhren lange gestandenes Wasser bei der Benützung einige Zeit auslaufen zu lassen und nicht gleich die zuerst ablaufenden Teile zu verwenden. Das Meerwasser enthält 3—4 % Salze und zwar ca. 2,7 % Chlornatrium (Kochsalz), 0,37 % Chlormagnesium, 0,23 % Magnesiumsulfat, 0,14 % Calciumsulfat, 0,06 % Chlorcalcium. Das Meerwasser ist an und für sich deshalb nicht geniessbar, kann aber durch Destillation oder Ausfrieren von diesem grossen Salzgehalte befreit werden. Bei der Anwendung des Wassers hat man zu unterscheiden die Art seiner Verwendung; man stellt an Trinkwasser strengere Anforderungen als an Nutzwasser, die für industrielle Zwecke dienen. Ein Trinkwasser soll im allgemeinen der Zusammensetzung von natürlichem, nicht verunreinigtem Wasser derselben Gegend, d. i. Bodenbeschaffenheit und geologischen Formation entsprechen. Der trockene Rückstand soll also den des Normalwassers derselben Gegend nicht überschreiten. Ein zum Genusse dienliches Wasser muss vor allem klar, farblos, geschmack- und geruchlos sein. Es soll einen farblosen Verdampfungsrückstand haben und soll derselbe nicht mehr als höchstens 0,5—1,0 g pro Liter betragen. Es soll nicht mehr als 200 mg Kalk inklusive Magnesia im Liter (d. i. 20 deutsche Härtegrade) enthalten; oxalsaures Ammoniak soll demnach keine zu starke Trübung (oxalsauren Kalk) zeigen.*) Der Gehalt an leicht oxydierbaren organischen Stoffen soll gering sein (Sauerstoffverbrauch höchstens 3 mg pro Liter), Ammoniak, salpetrige Säure, Phosphorsäure sollen nicht vorhanden sein (letztere sind nicht an sich in der geringen hier in Betracht kommenden Menge schädlich, sind aber die Indikatoren eines durch Fäulnisprozesse verunreinigten Bodens). Das Wasser soll nicht zu viel Chloride (20—30 mg Chlor = 33—50 mg Chlornatrium) haben, salpetersaure Silberlösung soll demnach nur eine Opalescenz, keineswegs aber eine starke Trübung oder Niederschlag von Chlorsilber zeigen. Die salpetersauren Salze sollen nicht über 5—15 mg per Liter betragen. Ausserdem soll nur eine geringe Zahl kleinster Lebewesen (Bakterien) darin enthalten sein. (Quellwasser hat pro ccm ca. 50, Brunnenwasser ca. 500 davon.)**) Die Beschaffung reinen Wassers (Wasserversorgung

Scheidewände austritt. Bei krystallinischen und amorphen Niederschlägen von kleinerem Korn, welche durch die Filterporen gehen, bewirkt längeres Stehen, Erwärmung, Bewegung, eine Zusammenlagerung derselben zu grösseren, gröberen Komplexen. Als Filtriermittel dienen Papier, Wolle, Werg, feiner Sand, Kieselgur, Asbest, Glaswolle, Schiessbaumwolle, Filtrierpressen. Durch die Steigerung des Druckes oberhalb, durch Verminderung des Druckes unterhalb des Filters, ebenso durch Temperaturerhöhung wird das Filtrieren beschleunigt.

*) Kalk- und magnesiareiche Wässer werden oft von empfindlichen Magen schlecht vertragen.

**) Hierbei ist zu beachten, dass es weniger auf die Zahl und Menge der Bakterien in dem Wasser als auf deren Qualität ankommt; denn es ist gleichgültig, ob man 500 oder 1000 harmlose Bakterien mit dem Wasser geniesst, dagegen sehr wichtig, ob unter diesen keine

besonders für grössere Städte) ist eine Hauptbedingung der Gesundheit. Brunnenwässer der Städte sind infolge der Verunreinigungen des Bodens meist nicht den Anforderungen entsprechend. Zur Wasserversorgung benützt man hauptsächlich Quellwasser oder gereinigtes Fluss- und Seewasser. Ersteres, welches von weit her den Städten zugeleitet wird, ist wohl die beste Wasserversorgung.*)

Der erfrischende Geschmack des Wassers ist, abgesehen von seiner Temperatur, von dem Gehalte an freier Kohlensäure neben einem geringen Salzgehalte abhängig. Ganz reines, destilliertes Wasser schmeckt fade und wirkt sogar Brechen erregend. Über die chemische Beschaffenheit eines Wassers giebt die chemische Untersuchung, über den Gehalt an Mikroorganismen die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung Aufschluss. Ein Wasser, welches wenig Kalk und Magnesiasalze enthält, heisst man ein weiches Wasser im Gegensatze zu einem harten, welches grössere Mengen genannter Stoffe in Lösung hat. Hartes Wasser ist zu manchen Zwecken, z. B. zum Bleichen von Leinen, zum Kochen von Leguminosen, z. B. Erbsen, Bohnen, nicht geeignet.**) Es ist jedoch verschieden, in welcher Verbindung der Kalk und die Magnesia vorhanden ist. Sind diese Erden als doppelkohlensaure Salze im Wasser gelöst, so fällt beim Kochen fast aller kohlensaure Kalk aus, das Wasser wird dann durch Kochen weich, es besitzt, wie man sagt, nur eine vorübergehende Härte (Kalkhärte). Sind aber diese Erden als Sulfate (Gips) oder Chloride (Calcium- und Magnesiumchlorid) vorhanden, die beim Kochen des Wassers nicht zersetzt werden, so bleibt das Wasser hart (bleibende oder permanente, auch Gipshärte genannt). Man unterscheidet also zwischen Gesamthärte, vorübergehender und permanenter Härte.***)

Die Härte des Wassers drückt man in sogenannten **Härtegraden** aus. Unter **deutschen Härtegraden** versteht man den Gehalt eines Wassers an Kalk (Calciumoxyd = CaO), inklusive Magnesia (als CaO in Rechnung gebracht) in Grammen ausgedrückt für 100 l.†) Je weniger bleibende Härte ein

pathogenen Bakterien (Typhus, Cholera u. s. w.) enthalten sind. Pathogene Bakterien können sich im Wasser nur einige Zeit lebend erhalten. Licht hat einen schädlichen Einfluss auf dieselben.

*) Münchener Leitungswasser von den Mangfallquellen im Gebirge enthält per Liter 200 mg kohlensauren Kalk, 62,2 mg kohlensaure Magnesia, 1,9 mg Chlorkalium, 3,9 mg Chlornatrium, 0,9 mg Chlormagnesium, 9,7 mg schwefelsaures Magnesium, 6 mg Kieselerde, 2 mg organische Substanzen, 133 ccm freie und halbgebundene Kohlensäure und 20 ccm Luft. Salpetersaure Salze sind in minimalen Spuren vorhanden. Dieses Wasser ist lediglich eine Lösung von doppelkohlensaurem Kalk und doppelkohlensaurer Magnesia.

**) Das Legumin (ein Eiweisskörper) dieser Hülsenfrüchte geht nämlich mit dem Kalke eine unlösliche Verbindung ein, welche das Eindringen von Wasser, das Quellen der Stärkekörner (Weichmachen) verhindert bezw. erschwert. Zu solchen Wassern setzt man zweckmässig zur Umsetzung des Gipses eine kleine Menge doppelkohlensauren Natrons, wodurch dann ausfallender kohlensaurer Kalk und in Lösung bleibendes schwefelsaures Natrium entsteht.

***) Münchener Leitungswasser hat z. B. 15,61 Gesamthärte, 4,85 bleibende Härte, demnach 15,61—4,85 = 10,76 vorübergehende Härte.

†) Die Härte eines Wassers wird festgestellt durch quantitative Bestimmung des Kalk- und Magnesiagehaltes, annähernd durch die Titrierung mit Seifenlösung. Diese alte Methode gründet sich darauf, dass alkoholische Seifenlösung mit reinem Wasser beim Schütteln einen bleibenden Schaum giebt, dass dieser Schaum bei einem kalkhaltigen Wasser aber erst dann eintritt, wenn durch Zugabe von mehr Seifenlösung die Kalksalze als unlöslicher fettsaurer Kalk (infolge der Zersetzung der Seife) entfernt sind. Je mehr Seifenlösung man bei einem

Wasser hat, desto besser ist dasselbe, da ein blosses Kochen genügt, um es vom grössten Teile Kalk und Magnesia zu befreien, es weich zu machen. Weiche Wasser haben 5—10 Härtegrade. Von 10—20 Härtegraden nennt man ein Wasser hart. Es giebt Wasser bis zu 60 Härtegraden. Flusswasser sind meistens weiche Wasser mit ca. 6 Härtegraden. Schneewasser hat ca. 2 Härtegrade. Harte Wasser zersetzen infolge der Bildung unlöslicher Kalkfettseifen beim Waschen viel Seife. Die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Ausscheidungen kalk- und magnesiareicher Wasser nennt man im gewöhnlichen Leben Tuff oder Sinter.

Die Sinterbildung, z. B. bei Quellwasser, wird vom Laien irrtümlicherweise mit sehr hohem Kalkgehalte in Verbindung gebracht und für schädlich gehalten. Dazu ist zu bemerken, dass die Sinterbildung weniger von der Menge des Kalkes und der Magnesia, als von deren Verbindungsform abhängig ist. So sintern Wasser mit einem auch hohen Gipsgehalte wenig, weil dieses Kalksalz in Wasser gelöst ist und sich nur, in dem Masse als Wasser verdunstet, ausscheidet. Wasser aber, welche allen Kalk und Magnesia fast nur als doppelkohlensauren Kalk bezw. Magnesia enthalten, wobei also der kohlensaure Kalk bezw. Magnesia nur mit Hilfe der Kohlensäure gelöst ist, sintern sehr stark, indem bei dem allmählich stattfindenden Entweichen der Kohlensäure der seines Lösungsmittels beraubte, in Wasser schwer lösliche kohlensaure Kalk ausfällt. Es kann also ein kalkärmeres Wasser, das den Kalk als doppelkohlensauren Kalk enthält, viel Sinter geben, während ein kalkreiches Wasser, welches aber den Kalk als schwefelsauren Kalk (Gips) enthält, fast keine Sinterbildung zeigt.

Je nach der Verwendung des Wassers im praktischen Leben sind besondere Anforderungen zu stellen.

Zur Speisung von Dampfkesseln soll das Wasser wenig Kalk- und Magnesiasalze und solche nur in kohlensaurer Verbindung enthalten; indem sich diese beim Kochen ausscheiden (auch in unseren Küchengefässen) und an den Kesselwandungen festsetzen, bildet sich der sogenannte Kesselstein. Besteht derselbe nur aus kohlensaurem Kalke und kohlensaurer Magnesia, so ist er zumeist weich, wird aber hart, wenn das Wasser zugleich Gips enthält und sich mit den erwähnten Karbonaten auch Gips ausscheidet. Der Kesselstein erschwert die Wärmeleitung (Verlust an Brennmaterial), verursacht auch oft das Durchbrennen der Kesselwandungen. Die Anwesenheit von Chloriden, besonders Magnesiumchlorid im Wasser, begünstigt das Rosten der Kessel, welche ohnehin schon bei stark lufthaltigem Wasser Anrostungen erleiden. Das Magnesiumchlorid erleidet nämlich in der Wärme eine Zersetzung in basisches Magnesiumchlorid und freie Salzsäure. Eben so schädlich und Anrostungen verursachend sind organische Substanzen, z. B. Humussäuren (Moorwasser), Fettsäuren und solche Substanzen, welche bei den im Kessel stattfindenden Bedingungen unter Bildung organischer Säuren zersetzt werden, z. B. Zucker. Wasser, welches doppelkohlensauren Kalk und doppelkohlensaure Magnesia enthält, wird am besten durch Zugabe einer entsprechenden Menge Kalkhydrat (Zersetzung und Fällung des doppelkohlensauren Kalkes und der doppelkohlensauren Magnesia, Beseitigung der vorübergehenden Härte) und nachherigen Zusatz von Soda (Entfernung des Gipses und anderer löslicher Salze der Erdalkalien, Entfernung der permanenten Härte) gereinigt. Nachdem Klären durch Absetzenlassen oder Passieren durch

1. $\begin{matrix}CO_3H\\CO_3H\end{matrix}\!\!>Ca + Ca\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} = 2\,CO_3Ca + 2\,H_2O.$

2. $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$

Wasser zur Erzeugung eines bleibenden Schaumes bedarf, desto härter ist das Wasser.

Filterpressen wird das nun weiche Wasser zur Speisung der Dampfkessel benützt.

Wasser von 20 und mehr Härtegraden kann dadurch leicht auf 2—3 Härtegrade gebracht werden. Die im Handel unter den verschiedensten Namen angepriesenen Kesselsteinmittel, welche direkt in den Kessel gegeben werden sollen, sind nicht zu empfehlen, beruhen meist auf falschen Voraussetzungen. Brauereien brauchen weiches Wasser; Chlorcalcium- und chlormagnesiumhaltige Wasser haben einen ungünstigen Einfluss auf die Quellung und Keimung der Gerste; desgleichen sollen solche Wasser möglichst frei von organischen Substanzen sein. Wasser zur Kalk- und Mörtelbereitung soll wenig Chloride und Sulfate enthalten, welche sonst beim Baue auswittern. Das Wasser, welches zur künstlichen Mineralwasserfabrikation verwendet wird, muss den Anforderungen, welche man an ein Trinkwasser stellt, entsprechen. Dasselbe gilt für Spiritus-, Liqueur-, Essig- und Stärkefabrikation. Für die Papierfabrikation muss das Wasser hauptsächlich eisenfiei sein, desgleichen für Wachsschmelzereien, Färbereien, Wäschereien, Bleichereien. Zuckerfabriken bedürfen ein schwefel- uud salpetersäurefreies Wasser. Eisenhaltige Wasser können durch Lüftung (Oxydation der Ferrosalze) und nachherige Filtration gereinigt werden. Wasser für den Hausgebrauch (Kochen, Waschen, Spülen) soll ebenso den Anforderungen, welche man an ein Trinkwasser stellt, entsprechen und möglichst frei von Mikroorganismen sein. Weiches Wasser bedeutet beim Waschen Seifenersparnis. Zu harten Wässern giebt man etwas Soda (zur Gipsfällung), wodurch Seife erspart wird. Für jeden Grad bleibender Härte genügen hierzu für 100 l Wasser ca. 2 g kalcinierte Soda.*)

Mineralwässer sind solche an die Erde tretende Wässer, die entweder grössere Mengen fester oder gasförmiger Stoffe enthalten oder sich in Geschmack, Farbe und Temperatur von gewöhnlichem Wasser unterscheiden. Die Mineralwässer werden auf Grund der chemischen Analyse auch künstlich hergestellt. (Künstliche Mineralwässer.)

Die Mineralwässer unterscheidet man in Säuerlinge (freie Kohlensäure, z. B. Apollinaris), alkalische Säuerlinge (Kohlensäure und Bikarbonate der Alkalien, z. B. Bilin), alkalisch-muratische Quellen (Kohlensäure, Bikarbonate der Alkalien, Chlornatrium, z. B. Ems, Kochel), alkalisch-salinische und sulfatische Quellen, welche ausser den vorher erwähnten Bestandteilen noch Natriumsulfat enthalten, z. B. Karlsbad, Eisenwässer, welche neben den gewöhnlichen Bestandteilen noch doppelkohlensaures Eisenoxydul enthalten. Kochsalzquellen enthalten hauptsächlich Chlornatrium, Bitterwasser vorzugsweise Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, z. B. Hunyadi-Janos, alkalisch-erdige Quellen haben als Bestandteile Calcium- und Magnesiumbikarbonat neben Kochsalz, z. B. Adelholzen. Schwefelquellen enthalten freien Schwefelwasserstoff oder Sulfide der Alkalien. Indifferente Quellen, welche sich durch grosse Reinheit, aber hohe Temperatur auszeichnen, sind z. B. Wildbad, Gastein.

Abwasser sind Wasser, die durch menschliche Exkrete oder industrielle Wasser verunreinigt sind und beim Einleiten in die Flüsse und Bäche diese veruneinigen.

*) Auch beim Wasser, welches zum Bau der Häuser (Mörtel, Tränken der Ziegelsteine) verwendet wird, ist die Beschaffenheit des Wassers von Einfluss. Die meisten Auswitterungen der Steine kommen grösstenteils vom Wasser ($NaCl$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 u. s. w.). Bei trockenem Wetter wittern sie aus, bei feuchtem zerfliessen sie, lockern durch Ausdehnung beim Krystallisieren den Bewurf. Noch bedenklicher sind Wasser, die hygroskopische Salze, z. B. $CaCl_2$, $MgCl_2$ gelöst enthalten; solche Mauern trocknen nicht.

Dieselben werden vielfach gereinigt, teils durch Sedimentation, Filtration, auch durch Zusatz chemischer Mittel (Kalk, Eisenvitriol, Alaun), welche viele Stoffe, teils chemisch, teils mechanisch auf sich niederschlagen, durch Berieselung, versuchsweise auch durch Elektricität. Die Reinigung eines Abwassers richtet sich natürlich stets je nach der speciellen Art der Verunreinigung. Den schlimmsten Einfluss auf das Wasser der Flüsse üben Abwasser, welche durch animalische Stoffe (Gerbereien, Lederfabriken, Papier- und Leimfabriken, Wollwäschereien, Wolle-, Seiden- und Filzfabriken) oder durch vegetabilische Stoffe (Baumwoll-, Faden-, Bindfadenfabriken) oder anorganische Stoffe (Färbereien, Druckereien, Farbenfabriken, Seifen- und Gasfabriken, chemische Fabriken u. s. w.) verunreinigt werden. Am wenigsten kommen in Betracht Säge- und Getreidemühlen, Maschinenfabriken und ähnliche Werke.

Das Wasser findet im flüssigen Zustande als Trink- und Nutzwasser, als Lösungsmittel, als Kühlungsmittel u. s. w. die mannigfachste Anwendung. Als Dampf dient es zu motorischen und Heizungszwecken, als Eis zur Kälteerzeugung. Kunsteis wird in grossen Mengen hergestellt und in den Haushaltungen, Apotheken, Brauereien, Molkereien, chemischen Fabriken, auch beim Transporte zur Konservierung u. s. w. sehr viel verwendet.

Auch zur Eisbereitung soll nur reines Wasser benützt werden. Doch gehen pathogene Bakterien im Eise gewöhnlich schnell zu Grunde; auch im künstlichen Mineralwasser sterben solche bald ab. Dennoch ist die Möglichkeit vorhanden, dass durch Trink- und Gebrauchswasser Krankheiten übertragen werden. Zum innerlichen Gebrauche soll stets nur Kunsteis verwendet werden. Für blosse Kühlzwecke wird natürlich das billigere Natureis herangezogen, für Genusszwecke muss das Kunsteis vorgezogen werden, insofern dasselbe aus reinem Leitungswasser hergestellt ist.

In Verbindungen wird das Wasser (Krystallwasser) bei leicht zersetzlichen Substanzen durch Trocknen über Schwefelsäure, bei beständigeren Verbindungen durch Erhitzen resp. Glühen ausgetrieben und entweder aus dem Gewichtsverluste der angewandten Substanz oder aus der Gewichtszunahme hygroskopischer Körper bestimmt u. s. w.

Wasserstoffsuperoxyd.

Hydrogenium superoxydatum oder hyperoxydatum, auch peroxydatum.

Molekulargewicht: $H_2O_2 = 34$.

Ausser der den Namen Wasser (Hydriumoxyd) führenden Sauerstoffverbindung des Wasserstoffes kennt man noch das Wasserstoffsuperoxyd, in dessen Molekül 2 Atome Wasserstoff mit 2 Atomen Sauerstoff chemisch verbunden sind. H — O — O — H. Das Wasserstoffsuperoxyd findet sich in der Natur nur in sehr geringer, wechselnder Menge, gleich dem Ozon

in der Atmosphäre, besonders im Gewitterregen (0,05—0,1 mg per Liter). Es gleicht in vielen Beziehungen dem Ozon, besonders in seinen Oxydationswirkungen, was sehr leicht erklärlich ist, als auch hier die Verbindung keine sehr feste ist, und leicht freie Sauerstoffatome abgespalten werden.

Wasserstoffsuperoxyd bildet sich als Nebenprodukt bei jeder Verbrennung (bei Verbrennung des Natriums oder Kaliums im Sauerstoffgase bilden sich die entsprechenden Kalium-, bezüglich Natriumverbindungen, Kaliumsuperoxyd, Ka_2O_4).

Bei der Elektrolyse des Wassers, bei der langsamen Oxydation des Phosphors, des Zinks bei Gegenwart von Wasser und Luft, beim Schütteln von ätherischen Ölen, z. B. von Terpentinöl mit Wasser und Luft, bei Einwirkung des Lichtes auf wasserhaltigen Äther in Gegenwart von Luft bildet sich Wasserstoffsuperoxyd*); auch bei der Zersetzung von Hyperoxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle mittels verdünnter Säure unter Abkühlung der Lösung. Bei der Bildung des Wasserstoffsuperoxydes in der Atmosphäre spielt das Sonnenlicht eine grosse Rolle. Zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd eignet sich das Natriumsuperoxyd (Na_2O_2); insbesondere aber wird das Baryumsuperoxyd (BaO_2) bezw. dessen Hydrat, welches man durch Fällung oder längeres Behandeln des fein gemahlenen Baryumhyperoxyds mit Wasser erhält, verwendet, welches wir schon bei der Sauerstoffdarstellung kennen lernten. Bei der Anwendung von Natriumsuperoxyd, welches bei kalt gehaltener Lösung mittels verdünnter Säuren zersetzt wird, $Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2$, bleibt das gebildete Natriumsulfat neben Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung.

Ersteres kann durch Ausfrieren bis auf 2—3 % ausgeschieden werden. Besser verwendet man Baryumsuperoxydhydrat, welches beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in kühl gehaltener Lösung unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und gleichzeitiger Ausscheidung von unlöslichem schwefelsaurem Baryum zersetzt wird.**) Auf diese Weise erhält man eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd,

*) Wenn man in einer Flasche Zink, Kupfer, Blei oder Eisen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure schüttelt, bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, das dann die Metalle in Hydroxyde verwandelt. Es gründet sich hierauf ein technisches Verfahren zur Herstellung von Hyperoxyden und Wasserstoffsuperoxyd. Zinkamalgam wird mit Luft und Kalkmilch geschüttelt; hierbei erhält man Calciumsuperoxyd.

**) Ausser Schwefelsäure verwendet man zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd auch Salzsäure, Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Kohlensäure. Je reiner ein Wasserstoffhyperoxyd ist, desto haltbarer ist dasselbe; schon Einfallen von Metallen, Staub, Oxyden, verursacht Kontaktwirkung und Verluste an unausgenütztem gasförmigen Sauerstoff. Reines Wasserstoffsuperoxyd kann mit Alkohol 1:1 ohne Oxydation gemischt werden. (Bleichung für Gegenstände, die kein Wasser vertragen.) Wasserstoffsuperoxyd reagiert im reinen Zustande sowie im verdünnten neutral. Reines Wasserstoffsuperoxyd ist sehr stabil, wenn keine Metallverbindungen zugegen sind.

welche fabrikmässig, in grossen Mengen hergestellt wird und mit 10 Volumprozenten (= 3 Gewichtsprozenten) auch stärker, in den Handel kommt. Konzentrierte Lösungen zersetzen sich leicht. Das ganz reine Wasserstoffsuperoxyd, welches durch Verdunsten der wässerigen Lösung im luftleeren Raume oder durch Ausfrieren erhalten wird, stellt eine dickliche, farb- und geruchlose Flüssigkeit (spec. Gew. 1,46) mit grosser Zersetzlichkeit und Oxydationsfähigkeit dar. Auf der Haut erzeugt Wasserstoffsuperoxyd weisse Flecken. Das Wasserstoffsuperoxyd ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar.

Zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd im kleinen giebt man 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure in ein 200 ccm Wasser enthaltendes Becherglas, kühlt diese Mischung in einer Kältemischung (Eis-Kochsalz) ab und trägt dann langsam feuchtes Baryumsuperoxydhydrat ein, bis die Lösung nur mehr schwach sauer reagiert. Man filtriert vom gebildeten Baryumsulfat ab und neutralisiert das Filtrat genau mit Barytwasser; die filtrierte Lösung kann man direkt benützen oder über Schwefelsäure verdunsten lassen. Das Kühlen ist absolut notwendig, da sich bei der durch die Reaktion entstehenden Wärme das Wasserstoffsuperoxyd gleich in Sauerstoff und Wasser zersetzen würde.*)

Beim Schütteln von Zink mit Wasser und Luft entsteht stets Wasserstoffsuperoxyd, welches aber sofort zur Oxydation des Zinkes verbraucht wird. Setzt man hierbei aber eine alkalische Erde zu, z. B. Baryumhydroxyd, so erhält man das entsprechende Hyperoxyd aus dem gebildeten Wasserstoffsuperoxyd. Wie das Zink verhält sich auch das Kadmium. Wasserstoffsuperoxyd wird nicht durch die Oxydation des Wassers gebildet.

Wasserstoffsuperoxyd ist kein hoch oxydierter Körper, wie die anderen Hyperoxyde, sondern ist anzusehen als eine Verbindung von einem Molekül Sauerstoff (O_2) mit 2 Atomen Wasserstoff (während das Wasser eine Verbindung von einem Atom Sauerstoff (O) mit 2 Atomen Wasserstoff ist). Die oxydierende Wirkung übt das Wasserstoffsuperoxyd aus, indem es zuerst in 2 Hydroxyle $(HO)_2$ gespalten wird, die dann in Sauerstoff und Wasser zerfallen. $H_2O_2 = 2\,(HO)$; $2\,(HO) = H_2O + O$. Synthetisch entsteht das Wasserstoffsuperoxyd durch Einwirkung von molekularem Sauerstoff (O_2) auf Wasserstoffgas. $2\,H + O_2 = H_2O_2$.**)

Eine charakteristische Reaktion des Wasserstoffsuperoxydes ist, dass seine Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt, tiefblau wird, welche Färbung beim Schütteln mit Äther in diesen übergeht (Bildung von Überchromsäure).

Da die meisten Oxydationen schwer in trockenem Sauerstoffe, leicht aber in feuchtem Sauerstoffe erfolgen, nimmt man an, dass hierbei Wasserstoffsuperoxyd sich beteilige als Zwischenprodukt.

Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt stark oxydierend, es bleicht Farbstoffe, oxydiert Metalle und Schwefelmetalle. Es fällt aus Bleilösungen Bleisuperoxyd, scheidet Jod aus Jodsalzen aus u. s. w. Schwarzes Bleisulfid wird durch Wasserstoffsuperoxyd in weisses Bleisulfat verwandelt.

*) Bequem erhält man Wasserstoffsuperoxyd durch Zersetzung von Kaliumsuperoxyd mittels Weinsteinsäure.

**) Wie das Ozon eine Verbindung von einem Molekül Sauerstoff mit einem Atom Sauerstoff ist, ist das Wasserstoffsuperoxyd eine Verbindung von einem Molekül Sauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff.

Hiervon kann man Gebrauch machen bei durch Schwefelwasserstoffeinwirkung schwarz gewordenen Bleifarben der Ölbilder.

Obwohl Wasserstoffsuperoxyd ein Sauerstoff abgebender oxydierender Körper ist, so wirkt es doch auf andere, höhere Sauerverbindungen, z. B. Hyperoxyde, reduzierend. Man erklärt sich dies aus der gegenseitigen Anziehung einerseits der Wasserstoffatome des Wasserstoffsuperoxydes zu den leicht abspaltbaren Sauerstoffatomen der höheren Sauerstoffverbindungen, welche sich unter Wasserbildung vereinigen, während der molekulare Sauerstoff des Wasserstoffperoxydes frei wird. $PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2$. Auch Kaliumpermanganat wirkt in derselben Weise, worauf ja auch eine Sauerstoffdarstellung beruht. $2\,KMnO_4 + 3\,SO_4H_2 + 5\,H_2O_2 = 2\,MnSO_4 + SO_4K_2 + 8\,H_2O + 5\,O_2$ (s. bei Sauerstoff).*) Diese Reaktion dient auch zur Gehaltsbestimmung des Wasserstoffsuperoxydes in den Handelsprodukten.

Eine Lösung von Kaliumpermanganat von bestimmtem Gehalte wird zu einer bestimmten Menge mit Schwefelsäure angesäuerter Wasserstoffsuperoxydlösung gegeben, so lange, bis ein Tropfen dauernde Rotfärbung bewirkt wird. Aus der verbrauchten Menge des Kaliumpermanganats berechnet man die Menge des Wasserstoffsuperoxydes.

Die Stärke der Wasserstoffsuperoxydlösung wird meist in Volumprozenten angegeben, z. B. 10 Volumprozente. Dies soll besagen, dass die betreffende Lösung 10 Volumen an disponiblem Sauerstoffe enthält, also dass z. B. $^1/_{10}$ l einen Liter Sauerstoff abgeben kann. Eine solche 10 volumprozentige Lösung enthält 3 Gewichtsprozente Wasserstoffsuperoxyd. Auch fein verteilte Metalle, z. B. Platin, eben so Kohle zersetzen, ohne sich selbst zu verändern, das Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffabspaltung (katalytischer Prozess). Die bleichende Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes wird verstärkt durch Zugabe von Ferrosulfat, welches als Sauerstoffüberträger wirkt. Die Wasserstoffsuperoxydlösung dient in reinster Form als Desinfektionsmittel in der Medizin, in weniger reiner Form (geringe Mengen Schwefelsäure oder Baryt enthaltend) in der Technik zum Bleichen von lebenden und toten Haaren, von Baumwolle, Federn, Saiten, Schwämmen, Knochen, Elfenbein, Seide, Wolle, Jute, Gespinsten und Geweben, Stärke, Leder, Horn u. s. w.

Das Bleichen geschieht in der Weise, dass die durch Sodalösung von Schmutz und Fett befreiten Gegenstände in eine mit etwas Ammoniak oder Soda, auch Wasserglas, alkalisch gemachte 10prozentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bei 20—30° C. eingelegt werden (z. B. 10 l 10prozentiges Wasserstoffsuperoxyd mit 200 g Salmiakgeist). Hierin wird Baumwolle 10 Stunden bei 20° C. gelegt. Vorteilhaft wird solchen Bleichlösungen etwas gebrannte Magnesia zugesetzt. Es bildet sich hierbei Magnesiumsuperoxyhydrat, welches, wie es scheint, den Sauerstoff in günstigster Weise überträgt. Eine solche Bleichlösung besteht z. B. aus 100 l Wasser, 1 kg Ätznatron, 2 kg Seife, 5 l 12prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und 0,8 kg gebrannter Magnesia.

Ferner dient Wasserstoffsuperoxyd zum Desinfizieren von

*) Quajaktinktur (s. auch bei Ozon) färbt Wasserstoffsuperoxyd nicht direkt, sondern erst bei Gegenwart von Ozonüberträgern, z. B. Blut.

Gährbottichen in Brauereien, Brennereien, als Konservierungsmittel des Weines zur Beseitigung einiger Weinkrankheiten. Das Wasserstoffsuperoxyd ist, da es in verdünnter Lösung Stoffe und Gewebe nicht angreift, das beste Mittel zur Entfernung von Flecken organischer Natur, z. B. Obst- oder Weinflecken aus der Wäsche u. s. w.

Beim Bleichen von Baumwolle oder Leinengeweben hat die Cellulose Neigung, in Oxycellulose überzugehen, was man erkennen kann durch die Einwirkung basischer Farbstoffe auf das Gewebe. Diese Farbstoffe haften auf der Oxycellulose ohne Beize. Diese Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes wird durch die Gegenwart von Metallsalzen sehr verstärkt, weshalb beim Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd solche ausgeschlossen sein müssen. Es ist dieses Verhalten wichtig für die Bleicherei und Färberei.

Wasserstoffsuperoxyd wirkt auch als Antichlor zur Entfernung der letzten Bleichreste aus Geweben. Da unter Umständen das Wasserstoffsuperoxyd unter Abgabe grosser Mengen Sauerstoff sich zersetzen kann, so werden Ballons, die zum Versand gelangen, um eine Explosion und Zersprengung der Gefässe (z. B. bei heisser Jahreszeit) zu vermeiden, mit einem Korkstöpsel versehen, durch den ein dünnes offenes Glasröhrchen gesteckt ist.*) Im Naturhaushalte spielt das Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel jedenfalls eine grosse Rolle; für unser Leben und in hygieinscher Beziehung ist dieselbe nicht nennenswert. Wie Ozon ist Wasserstoffsuperoxyd ein Oxydationsgift, welches durch Abspaltung von freien Sauerstoffatomen auf das lebende Protoplasma der Zellen tötend einwirkt.

25 ccm einer 4prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung reichen z. B. hin, einen Hund zu töten. Verhältnismässig verdünnte Lösungen töten Algen und Wassermikroben. Wasserstoffsuperoxyd wurde 1818 von Thenard zuerst hergestellt. Reaktionen des Wasserstoffsuperoxydes, welche dasselbe vom Ozon unterscheiden lassen, s. bei Ozon.

Gruppe des Stickstoffes.

(Von dieser Gruppe wird hier der Stickstoff, später die anderen Glieder der Gruppe abgehandelt.)

Die Gruppe des Stickstoffes umfasst die chemisch sehr ähnlichen Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, denen sich das Metall Wismut anreiht.

*) Es hat sich ergeben, dass einzelne Körper die Entwicklung des Sauerstoffes aus Wasserstoffsuperoxyd begünstigen, während andere diese verzögern. Indifferente Körper z. B. mit scharfen Ecken und Kanten erhöhen die Zersetzbarkeit, so dass Flaschen mit rauhen Wänden oder hervorspringenden Punkten oft eine rasch auftretende Zersetzung veranlassen. Andererseits haben kolloidale Substanzen eine schützende und konservierende Wirkung. So hat sich z. B. ein kleiner Zusatz von Glycerin, z. B. zu 2 %, vorteilhaft erwiesen. Aus dem Gesamten ergiebt sich, dass Wasserstoffsuperoxydlösungen besonders vor dem Einfallen von Staub, Kork, Glassplittern zu schützen sind.

Die Elemente dieser Gruppe zeigen ähnliche gradweise Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften wie die Elemente der Sauerstoff- und Halogengruppe. Auch hier findet mit dem steigenden Atomgewichte gleichsam eine Verdichtung der Substanz statt, eine Erhöhung des specifischen Gewichtes, Verminderung der Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit. Die Endglieder dieser Gruppe zeigen bereits ausgeprägten Metallcharakter, der besonders im Wismut den höchsten Grad erreicht.

Mit Ausnahme des letzteren bilden die Glieder dieser Gruppe mit 3 Atomen Wasserstoff gasförmige Verbindungen, von denen die der ersten zwei Glieder stark basische Eigenschaften zeigen NH_3, PH_3. Die Sauerstoffverbindungen der ersten Glieder sind starke Säuren, während die Sauerstoffverbindungen der letzten Glieder mehr basischen Charakter besitzen.

	Stickstoff	Phosphor	Arsen	Antimon
Atomgewicht	14	31	75	120
Spec. Gewicht	—	1,8 u. 2,1	4,7 u. 5,7	6,7
Schmelzpunkt	—	44°	Rotglut	
Dampfdichte	0,972	4,32	10,3	—

In naher Beziehung zur Stickstoffgruppe stehen das Wismuth, Vanadin, Niob, Tantal.

Stickstoff.

Nitrogenium.*) — N.

Atomgewicht: N = 14. — Molekulargewicht: N_2 = 28.

Der Stickstoff, welcher 1772 von Rutherford als besondere Luftart und Bestandteil der Atmosphäre erkannt worden ist, ist ein Bestandteil des Luftmeeres und damit in ungeheurer Menge auf der Erde im freien Zustande vorhanden. In der unsere Erde bis zu einer Höhe von 12 geographischen Meilen umgebenden Atmosphäre ist derselbe zu 77 Gewichts- oder 79,22 Volumprozenten enthalten, macht also den vorwiegenden Bestandteil derselben aus. Chemisch gebunden ist der Stickstoff in vielen und für das Leben wichtigsten organischen Verbindungen vorhanden (Eiweiss, Protoplasma, also Muskel, Fleisch, Blut u. s. w.). Ausserdem spielen seine Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff im Ammoniak und der

*) Von nitrum, „Salpeter“, und γεννάω, „ich erzeuge“, also Salpeter erzeugend, weil Bestandteil des Salpeters bezw. der Salpetersäure. Die französischen Chemiker nennen den Stickstoff nach dem Vorgange Lavoisier's, Azot (Zeichen: A). Von ἀ, privativum, und ζῶον, „Leben“; weil er das Leben nicht unterhält.

Salpetersäure und deren Salzen (Natronsalpeter, welcher grosse Minerallager — Chilisalpeter, Amerika — bildet) eine bedeutende Rolle.

Ein menschlicher Körper von 70 kg Gewicht enthält in den verschiedensten Verbindungen ca. 1,72 kg Stickstoff. Die Bewohner der Erde zu 1438 Millionen angenommen, befinden sich allein in diesen 2500 Millionen kg Stickstoff. Zur Erhaltung seines stofflichen Bestandes muss der Mensch in Form von Nahrungsmitteln (Eiweiskörpern) täglich 20 g Stickstoff (100 g Eiweiss = 16,9 N.) einführen. Seiner Menge nach tritt der Stickstoff in den organischen Stoffen sehr zurück.

Aller in den Pflanzen- (auch in Pflanzenresten — fossile Brennstoffe, z. B. Steinkohlen) und Tierstoffen vorhandene Stickstoff wird aber von denselben nicht aus dem Stickstoff der Atmosphäre entnommen, sondern stammt von dem Ammoniak und der Salpetersäure. Den Pflanzen mangelt im allgemeinen die Fähigkeit, den freien Stickstoff der Atmosphäre zur Erzeugung ihrer stickstoffhaltigen Verbindungen zu benützen.*) Der Stickstoff spielt beim Aufbaue des Pflanzen- und Tierkörpers eine grosse Bedeutung, wozu er aber nicht im freien Zustande als molekularer Stickstoff, N_2, sondern mittels seiner Verbindungen befähigt ist. In der Luft wirkt Stickstoff lediglich als Verdünnungsmittel für den Sauerstoff. Der durch die Pflanzen zu stickstoffhaltigen Verbindungen (Eiweisskörper z. B.) umgewandelte Stickstoff wird beim Zerfalle des Pflanzen- oder Tierkörpers in Form von Ammoniak und Salpetersäure, (Fäulnis und Verwesung) im lebenden Körper (besonders im Harn und auch im Kot) in Form von Harnstoff, welcher wieder in Ammoniak zerfällt, übergeführt bezw. ausgeschieden. Dieses Ammoniak dient wieder den Pflanzen als Stickstoffquelle (Kreislauf des Stickstoffes).

Darstellung des Stickstoffes.

Um den Stickstoff zu gewinnen, hat man bloss nötig, der Luft den Sauerstoff zu entziehen, die lediglich ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff ist.

Das geschieht mittels Körper, welche sich mit Sauerstoff unter Bildung von nicht gasförmigen, sondern festen oder flüssigen Oxydationsprodukten verbinden. Man kann dies bewerkstelligen, z. B. durch brennenden Phosphor, Pyrogallussäure oder durch glühendes Kupfer. Unter eine auf einer Glasplatte stehende grössere Glasglocke**) bringt man in einem kleinen Schälchen ein kleines Stückchen Phosphor, zündet denselben an und deckt die Glocke darüber. Das Verbrennungsprodukt des Phosphors, Phosphorpentoxyd (Phosphorsäureanhydrid) sammelt sich in Gestalt weisser Flocken am Boden, während in der Glocke Stickstoff verbleibt. Nimmt man den Versuch in der Weise vor, dass man die Glasglocke

*) Nur die Leguminosen können direkt den Stickstoff assimilieren (Assimilation = Verähnlichung oder Einverleibung).

**) Hierzu kann auch ein mit Stöpsel geschlossenes Glas dienen, dessen Boden abgesprengt wurde.

in Wasser setzt, auf welchem ein kleines Schälchen mit brennendem Phosphor schwimmt, so kann man durch Steigen des Wassers in der Glocke die Volumenabnahme der Luft, also den Raumteil des vorhanden gewesenen Sauerstoffes nachweisen. Dieselbe beträgt $^1/_5$ des vorhanden gewesenen Luftvolumens.

Ganz reinen Stickstoff erhält man beim Leiten von Luft, welche zuerst von Wasserdampf und Kohlensäure befreit wurde (Leiten durch Schwefelsäure und Kalilauge), über glühendes Kupfer. Letzteres bildet mit dem Sauerstoffe der Luft Kupferoxyd, der Stickstoff entweicht. $O. N + Cu = CuO + N$. Bequemer erhält man den Stickstoff durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammonium. Man benützt hierzu ein Gemisch von salpetrigsaurem Kalium und Salmiak. Es bildet sich durch Umsetzung hierbei zuerst salpetrigsaures Ammonium, und dann wird dies in Wasser und Stickstoff zerlegt. $NO_2K + NH_4Cl = NO_2NH_4 + ClK$. — $NO_2NH_4 = N_2 + 2\,H_2O$.

Ausserdem kann man Stickstoff noch darstellen durch Erhitzen einer Lösung von einem Teile Kaliumnitrit, einem Teile Salmiak, einem Teile Kaliumbichromat und 3 Teilen Wasser; ferner durch Einwirkung von Chlor auf Ammoniak, durch Erhitzen von Eisen mit Salpeter, von doppelchromsaurem Ammonium u. s. w.

Eigenschaften des Stickstoffes.

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, welches bei 33 Atmosphären und — 146° C. zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden kann, welche bei — 214° C. fest wird. Seine Gasdichte ($H = 1$) beträgt 14 oder (Luft = 1) 0,9701. Ein Liter Stickstoff wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 1,2544 g = 14 Krith.*) Der Stickstoff ist nicht brennbar und nicht imstande, Verbrennungsprozesse zu unterhalten. Brennende Körper erlöschen, Tiere ersticken darin (Sauerstoffmangel). An und für sich ist er nicht giftig. Das Stickstoffmolekül, N_2, ist sehr träge und indifferent, wirkt in der Luft lediglich als Verdünnungsmittel des Sauerstoffes, dessen Wirkungen hierdurch gemässigt werden. Im Wasser ist der Stickstoff noch weniger löslich als der Sauerstoff. Direkt verbindet sich der Stickstoff nur mit wenigen Elementen und geht überhaupt schwer Verbindungen ein. Magnesiumspäne, Lithium, absorbieren in der Rotglut Stickstoff (s. bei Argon). Stickstoff hat keine charakteristische Reaktion und zeichnet sich hierdurch vor allen anderen Gasen aus. Die Indifferenz des Stickstoffmoleküls erklären wir aus der festen gegenseitigen Bindung der beiden Stickstoffatome, wodurch deren Wirkung nicht zur Geltung kommen kann. $N \equiv N$.

*) Das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei 0° C. und 760mm Druck bezeichnet man als ein Krith (von κριθή, „Gerstenkorn“ oder „kleines Gewicht“) = 0,0896 g. Merkt man sich diese Zahl, so kennt man auch die Gewichte je eines Liters aller elementaren Gase, da die Atomgewichte gleich sind den Gasdichten, H = 1. Ein Liter Sauerstoff wiegt also 16 Krith = 16. 0,0896 g u. s. w.

Der Stickstoff ist dreiwertig, indem er 3 Atome Wasserstoff oder andere einwertige Elemente binden oder vertreten kann (Äquivalenz). Anwendung an und für sich hat der Stickstoff keine. Er wirkt aber überall da mit, wo die Luft als Motor, wie in der komprimierten Luft, benützt wird, ebenso da, wo die Luft als Kühlmittel verwendet wird.

Messen der Gase. Da das Volumen der Gase je nach dem herrschenden Druck und der vorhandenen Temperatur sowie dem Feuchtigkeitsgrade der Luft verschieden ist, so muss das vorhandene Volumen eines Gases auf 0° C. und 760 mm Druck reduziert werden. Das Volumen der Gase verhält sich umgekehrt wie der Druck, dem dieselben ausgesetzt sind. (Mariotte'sches Gesetz.) Zur Reduktion dient die allgemeine Regel: Man multipliziert das Gasvolumen mit einem Bruche, dessen Zähler der gegebene, dessen Nenner der gesuchte Barometerstand ist.

Die Gase dehnen sich in der Wärme um $^1/_{273}$ oder um 0,003665 ihrer Volumina aus. (Ausdehnungscoëffizient der Gase.) 273 Raumteile eines Gases werden also bei der Erhöhung um einen Grad zu 274.

1000 Volumina werden zu: 273: 274 = 1000: x; x = 1003,7.

Weiters ist beim Messen der Gase zu beobachten ihr Gehalt an Wasserdampf.

Ein Gas wird auf 0° C. und 760 mm Barometerstand nach folgender Formel reduziert:

$$V^1 = \frac{V\,(b - h)}{760\,(1 + a\,t)}$$

V¹ = reduziertes Volumen.
V = abgelesenes Volumen.
b = beobachteter Barometerstand (in Millimeter).
h = Tension des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur t in Millimetern Quecksilber.
t = Temperatur des Wassers in Centigraden.
a = 0,003665 Ausdehnungscoëffizient der Gase.

Tabelle für die Tension des Wasserdampfes von 10—23° C.

Temp. = t.	Tens. = h.	Temp. = t.	Tens. = h.
10° C.	9,1 mm	17° C.	14,4 mm
11	9,8 „	18	15,4 „
12	10,4 „	19	16,3 „
13	11,1 „	20	17,4 „
14	11,9 „	21	18,5 „
15	12,7 „	22	19,7 „
16	13,5 „	23	20,9 „

Das Messen der Gase geschieht bei kleineren Mengen in graduierten Röhren, bei grösseren Mengen in geaichten Gasuhren. Indirekt wird das Volumen von Gasen gemessen durch Bestimmung der Wassermenge, welches beim Ansaugen des Gases aus einem Aspirator ausläuft.

Luft.

Unsere Erde ist in einer Höhe von ca. 10—12 geographischen Meilen = ca. 90000 m mit einer Gashülle, der atmosphärischen Luft, umgeben. Die Zusammensetzung derselben ist erst seit 1772 bekannt, nachdem Rutherford den Stickstoff als den das Brennen nicht unterhaltenden Bestandteil, 1774

bis 1777 Pristley und Scheele den Sauerstoff darin erkannt hatten.

Früher hatte man die Luft gleich Wasser, Feuer und Erde als Element, (die Elemente der Alten) angesehen.

Die Luft ist vorwiegend ein Gemisch (keine chemische Verbindung) von 79,22 Volumteilen Stickstoff (ca. $^4/_5$) und 20,78 Volumteilen Sauerstoffgas (ca. $^1/_5$). In Gewichtsteilen ausgedrückt, besteht die Luft in 100 g aus 23,01 g Sauerstoff und 76,99 g Stickstoff.

Obwohl keine chemische Verbindung, ist die Luft, kleine Schwankungen abgerechnet, stets von derselben Zusammensetzung. Die gleiche Zusammensetzung der Luft beruht teils auf der gegenseitigen Diffusion der Gase, teils auf der Bewegung der Luft durch die Winde. In 4,771 cbm Luft sind 1 cbm Sauerstoff und 3,771 cbm Stickstoff enthalten. 1 cbm Luft enthält 295 g Sauerstoff. Ausserdem enthält die Luft noch in annähernd konstanter Menge 0,03—0,04 Volumenteile Kohlenstoffdioxyd (Kohlensäureanhydrid) und je nach dem Dasein oder Fehlen der Ursachen, die ihn der Atmosphäre zuführen, wechselnde Mengen von Wasserdampf (ca. 1 Volumprozent). Die Luft enthält ausserdem noch sehr geringe Mengen Ammoniak und kohlensaures Ammonium*) (im cbm ca. 0,2—0,9 mg), Ozon, Wasserstoffsuperoxyd (ein Liter Regenwasser enthält ca. 0,05—0,1 mg Wasserstoffsuperoxyd), Salpetrige und Salpetersäure, letztere, besonders nach elektrischen Entladungen, als Ammoniumsalze.**)

Als zufällige Bestandteile, welche man als Verunreinigung bezeichnen kann, enthält die Luft der niederen Schichten an-

*) So gering die Menge des in der Luft enthaltenen Ammoniak's auch auf den ersten Blick erscheint, so ist doch dieses Ammoniak neben den salpetersauren Verbindungen die alleinige Quelle für die Entstehung der stickstoffhaltigen Körper im Pflanzen- und damit auch im Tierkörper.

) In der Luft wurde vor kurzem von Lord Ragleigh und Professor Ramsey eine neue bisher unbekannte Gasart entdeckt, welche den Namen „Argon**" erhielt (von dem griechischen ἄν und ἔργον durch Silbenzusammenziehung gebildet, wodurch die inaktive Wirkung dieses Gases ausgedrückt werden soll). Das Argon wird erhalten, indem der Luft durch sorgfältiges Behandeln mit Kupfer aller Sauerstoff entzogen, der Stickstoff dann durch Schwefelsäure, Natronkalk und Phosphorpentoxyd von Wasser und Kohlendioxyd befreit und in einem mit Magnesiumspänen gefüllten Rohre (Rotglut) absorbiert wird. Aus 100—150 Liter Stickstoff erhält man 4—5 Liter Argon. Das Argon geht mit keinem der uns bekannten Körper Verbindungen ein, seine Löslichkeit im Wasser beträgt 2,5mal so viel als die des Stickstoffes. Nach der specifischen Wärme besitzt das Argon ein Atomgewicht von 20, ist einatomig und kann in einen festen Körper übergeführt werden. Weitere Untersuchungen stehen noch aus. Die Menge des in der Luft enthaltenen Argons wird zu $^1/_{20}$ angegeben. Argon ist auch nachgewiesen in Mineralien (Cleveït, Orangit, Monazit u. s. w.), ferner in den Gasen, welche den altberühmten Quellen von Wildbad im Schwarzwalde entströmen (neben Helium und Stickstoff). Argon kann verflüssigt werden. Wird von einigen als dreiatomiger Stickstoff angesehen N_3.

Helium. Atomgewicht 4,04. Das Helium, zuerst in dem Sonnenspektrum als eigentümlicher Stoff erkannt, wurde jüngst auch auf

organische Stoffe (Thonstaub, Kalkstaub etc.). Keime von Mikroorganismen (Bakterien, Gährungs- und Fäulniserreger), Rauch, d. i. feinste Kohlenteilchen, Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxydgas (Bestandteil der Rauchgase, des Leuchtgases und Wassergases), Schwefelwasserstoffgas, Schwefelammonium, Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid) und industrielle Gase.*)

Auf einen Erwachsenen drückt die Luft mit einem Gewichte von 7000—10000 kg. In höher gelegenen Orten ist die Luft infolge des geringeren Luftdruckes dünner; es wird dadurch mit jedem Atemzuge weniger Sauerstoff eingeatmet. Das Umgekehrte ist der Fall in tiefer gelegenen Orten. Die Grösse des Luftdruckes wird mit dem Barometer gemessen, indem die Höhe einer Quecksilbersäule angegeben wird, deren Druck gleich ist mit einer über uns lagernden Luftsäule. Der Luftdruck ist auf einem selbst verhältnismässig kleinen Teil der Erde zu keiner Zeit in allen Punkten gleich. Die atmosphärische Luft übt bei 0° C. am Spiegel des Meeres durchschnittlich einen Druck von einer Atmosphäre = 1,0328 kg auf jeden qcm aus und hält darum einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe das Gleichgewicht (760 × dem spec. Gew. des Quecksilbers = 13,57 g = 1,0328 kg). Die Luft fliesst von Stellen grösseren Druckes (Maximalgebiet) zu jenen mit geringerem Drucke ab (Minimalgebiet). Da der Luftdruck je nach der Höhenlage eines Ortes verschieden ist, wird zum Vergleiche des Luftdruckes verschiedener Orte derselbe auf das Niveau der Meeresoberfläche reduziert. Je stärker der Luftdruckunterschied zwischen zwei Orten, desto intensiver ist die Luftströmung (Wind).**) Während ruhige Luft (Bewegung 1 m in der Sekunde) auf 1 qcm mit 1 kg drückt, ist der Druck der bewegten Luft (schwacher Wind 7 m in der Sekunde, starker Wind 14 m in der Sekunde) 46—180 kg auf dieselbe Fläche.

Im reinen Zustande ist die Luft farb- und geruchlos. Die blaue Farbe der Luft wird hervorgerufen durch Lichtreflexionen der in ihr enthaltenen Staubteilchen u. dgl. Ein Liter trockener Luft wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 1,2931 g. Die Luft ist somit 14,43mal schwerer als Wasserstoffgas und rund 773mal leichter als das Wasser. Die Luft kann zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. Trockene Luft wird bei 200 Atmosphären komprimiert und zwar in einem 3 m langen Rohre, welche ganz in Stickstoffoxydulgas von — 130° C. taucht. Die Temperatur der flüssigen Luft beträgt — 200° C.

unserem Planeten und zwar in Gesellschaft einiger seltener Mineralien, ferner frei in den Gasen einiger Heilquellen (Wildbad, Schwefelquellen der Pyrenäen) neben Stickstoff und Argon, ferner in Spuren auch in der Luft aufgefunden. Helium ist bislang noch nicht verflüssigt worden. Es bleibt bei dem stärksten Druck und den grössten Kältegraden, bei denen Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff verflüssigt werden konnten, gasförmig. Man wird mit dem Helium noch niedrigere Temperaturen erreichen können als mit Wasserstoffgas (— 252° C.).

*) Der Gehalt der Luft an Schwefelwasserstoffgas, Schwefeldioxyd und Russ ist die Ursache, warum sich die Broncedenkmäler unserer Grossstädte nicht mit der schönen grünen, sogenannten antiken Patina (basische Kupferkarbonate), sondern einer schwarzen Schichte von Schwefelkupfer und Russ überziehen. Die schweflige Säure der Luft, welche durch den Regen gelöst wieder mit niedergerissen wird, trägt mit bei zur Verwitterung unserer Bausteine, z. B. kalkhaltiger Sandsteine u. s. w.

**) Das Wetter ist abhängig vom Winde, die Windrichtung ist abhängig vom Luftdrucke.

Die verflüssigte Luft stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die an der Atmosphäre intensiv siedet; glimmende Späne schwimmen darauf, entzünden sich, und verbrennen mit intensiver Flamme. Der Stickstoff dieses Gemisches verdunstet an der Atmosphäre rascher als der Sauerstoff, so dass zuletzt die Flüssigkeit immer mehr die Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffes annimmt, und sich leicht bläulich färbt. Es ist hierdurch die Möglichkeit gegeben, aus verflüssigter Luft den Stickstoff vom Sauerstoff abzutrennen und so auf mechanischem Wege Sauerstoff herzustellen. Die Luft ist in Wasser nur in geringem Masse löslich; da die beiden Bestandteile derselben, also Sauerstoff und Stickstoff, nicht in gleichem Grade im Wasser löslich sind, sondern der Sauerstoff mehr als der Stickstoff, so besitzt die aus Wasser ausgetriebene Luft eine andere Zusammensetzung, sie ist sauerstoffreicher und enthält 34,9 Volumprozente Sauerstoff und 65,1 Volumprozente Stickstoff.*) Der Sauerstoffgehalt der Luft wird durch Absorption desselben mittels Phosphor oder alkalischer Pyrogallussäurelösung bestimmt. Die Luft dehnt sich beim Erwärmen für jeden Grad Celsius in der Weise aus, dass ihr Volumen um $_1/_{273}$ zunimmt. Jeder cbm Luft wird durch Erwärmen um 1° C. um 3665 ccm grösser. Die im ursprünglichen Raume verbleibende Luft wird um 4,736 g leichter. Tritt Luft mit Wasserdampf in Berührung, so vergrössert die Luft ihr Volumen durch Dampfaufnahme. 1 cbm trockener Luft von 20° C. nimmt bei der Sättigung mit Wasserdampf bei gleichem Barometerstande räumlich um 22 ccm oder 17,1 g zu mit Rücksicht auf das specifische Gewicht des Dampfes, welcher 0,6 von dem Gewichte der Luft beträgt. Bei Abkühlung scheidet sich der grösste Teil des aufgenommenen Wasserdampfes als Regen aus. Die Luft enthält immer Wasserdampf und zwar um so mehr, je höher die Temperatur ist.

Enthält die Luft gerade das Maximum an Wasserdampf, so heisst sie gesättigt; findet das nicht statt, so wird der augenblickliche Gehalt derselben an Wasserdampf in Prozenten der maximalen Menge, welche bei gleicher Temperatur möglich wäre (relative Feuchtigkeit, meist 50—70 %) angegeben.

Der Wassergehalt der Luft wird mittels Hygrometer oder durch Leiten der Luft über hygroskopische Körper und Bestimmung deren Gewichtszunahme bestimmt.

*) Die Bewegung unserer Flüsse (gleichsam ihre Atmung), des Meeres (Ebbe, Flut) ist eine Grundbedingung alles Lebens der darin existierenden Pflanzen, Tiere und der Reinigung des Wassers, denn nur hierdurch kommt das Wasser mit Luft in Berührung, nimmt solche auf, und zwar mehr Sauerstoff als Stickstoff. Während trockene Luft träge ist, ist Luft in Verbindung mit Wasser (s. auch bei Sauerstoff und H_2O_2) ein energisches Oxydationsmittel (feuchte Luft). Umgekehrt enthält jedes Wasser Luft, und unsere Flüsse und Bäche, welche infolge ihres Gefälles grosse Massen von Luft mitreissen, unsere schäumenden Gebirgswasser besitzen hierdurch in erster Linie selbstreinigende Kraft.

1 cbm Luft kann, verschiedenen Temperaturen entsprechend, verschieden grosse Quantitäten Wasserdampf aufnehmen. Bei

0° C.	4,9 g	7° C.	7,7 g	14° C.	12, g	21° C.	18,2 g	28° C.	27, g
1° „	5,2 „	8° „	8,2 „	15° „	12,7 „	22° „	19,3 „	29° „	28,5 „
2° „	5,6 „	9° „	8,8 „	16° „	13,5 „	23° „	20,4 „	30° „	30,1 „
3° „	6,0 „	10° „	9,4 „	17° „	14,4 „	24° „	21,6 „		
4° „	6,4 „	11° „	9,9 „	18° „	15,2 „	25° „	22,8 „		
5° „	6,8 „	12° „	10,6 „	19° „	16,2 „	26° „	24,1 „		
6° „	7,2 „	13° „	11,3 „	20° „	17,1 „	27° „	25,5 „		

Bei der Kondensation des Wasserdampfes in der aufsteigenden Luft (Abühlung, Depression) tritt bei Überschreitung der Sättigung Wolkenbildung und Niederschläge ein. Umgekehrt wird die Luft, wenn sie aus hohen Schichten herabsinkt, durch die Kompression wärmer, sie kann Feuchtigkeit aufzehren, sie wird trocken (heiteres Wetter bei Maximalgebiet).*)

Der Wassergehalt der Luft hat eine grosse Bedeutung für unser Wohlbefinden.

In feuchter Luft wird weniger Wasser vom Körper verdunsten, damit auch weniger Wärme abgegeben, in trockener Luft wird mehr Wasser verdunsten, die Wärmeabgabe wird gesteigert. Feuchte Luft ist für den Menschen weniger zuträglich als trockene. Ist die Luft zu trocken, so wirkt dieselbe auch belästigend. Der Wassergehalt der Luft ist sehr verschieden je nach der Temperatur und Lage eines Ortes. Bei 20° C. hat dieselbe im Durchschnitt 40—50 % relative Feuchtigkeit.

Die Luft ist infolge ihres Sauerstoffgehaltes unbedingt notwendig für das Leben der Menschen und Tiere; infolge ihres Kohlensäuregehaltes für die Pflanzen (s. bei Sauerstoff und Kohlensäure). Daher ist sie im wahren Sinne für alle lebenden Organismen ein Nahrungsmittel.

Der erwachsene Mensch atmet mit jedem Atemzuge ca. ½ l Luft ein, also in der Minute 8 l, in der Stunde 480 l, im Tage ca. 11,5 cbm. Dafür giebt er pro Stunde 22,6, pro Tag 350—450 l Kohlensäure in der Ausatmungsluft ab.

In dem Masse, als in einem geschlossenen Raume sich durch die Atmung der Sauerstoffgehalt der Luft vermindert, wird dieselbe an Kohlensäure reicher. Für jeden Liter Sauerstoff tritt in dieselbe 1 l Kohlensäure. Während im Freien die Vermehrung des Kohlensäuregehaltes der Luft durch Atmungs- und Verbrennungsprozesse aller Art (Heizung, Beleuchtung, Verwesung u. s. w.) gleich wieder ausgeglichen wird, steigt der Kohlensäuregehalt der Luft in bewohnten Räumen oft sehr bedeutend, bis 1 % (statt 0,03—0,04 normal). In einer Luft, in der unter 14 % Sauerstoff enthalten sind, ist das Atmen und Brennen erschwert; desgleichen in Luft, in der 3—4 % Kohlensäure enthalten sind. Die Luft bewohnter Räume enthält ausserdem Riechstoffe, herrührend von den Hautausdünstungen Darmgasen und Wasserdampf, welche den Aufenthalt in den mit Menschen überfüllten Räumen unerträglich machen. Verdorbene Luft beeinträchtigt jedenfalls die zum Leben notwendigen Oxydationsprozesse.

*) Die Witterung ist bei Maximalgebiet trocken und heiter, bei Minimalgebiet trübe, unbeständig und regnerisch. Niedere Temperatur ist günstig für Bildung eines Maximums, hohe Temperatur für die eines Minimums.

Die Luft unserer Wohnräume ist ausserdem verunreinigt durch Staubteilchen. Der Staub enthält teils mineralische (Kalk, Quarz, Thon), teils organische Bestandteile (Kohle, Russ, Bakterien).

Während in gut gelüfteten Räumen die Luft ca. 2000—12000 Keime enthält, findet man in schlecht gelüfteten Räumen gegen 165000 Keime. Die Luft auf Bergen, in Wäldern, ebenso die Seeluft ist fast keimfrei. Im Frühjahr und Sommer ist der Bakteriengehalt grösser als im Winter. Die in der Luft enthaltenen Hefepilze sind die Ursache der Gärung der zuckerhaltigen Flüssigkeiten. Verunreinigt wird die Luft durch Rauch und industrielle Gase, durch Luft von Abortgruben, besonders Schwefelwasserstoff, durch Bodenluft (kohlensäurehaltig), durch die Bekleidung der Tapeten mit arsenhaltigen Farben, teils durch Abstäubung, teils durch Bildung von Arsen-Wasserstoffgas. Ausserdem wird die Luft durch Atmung, Beleuchtung (ausgenommen elektrisches Licht) und Heizung verunreinigt. Ausser dem gewöhnlichen Staube, dem Strassen- und Zimmerstaube, kommt der Staub vieler Gewerbebetriebe als schädigend in Betracht. So ist z. B. für die Lungen schädlicher und verletzender Staub der Teppichstaub, Haarstaub, Rossharstaub, Sandstaub, Kieselstaub, Mineralstaub in den Edelsteinschleifereien, Granitstaub, Porzellanstaub, Glasstaub, Schieferstaub, Marmorstaub, Metallstaub, Metalloxydstaub, Staub von Chemikalien. In geringerem Grade reizender Staub ist der Wollstaub, Knochenmehlstaub in Düngerfabriken, Baumwollenstaub, Flachsstaub, Hanfstaub, Holzstaub, Kohlenstaub, Gipsstaub, Ultramarinstaub. Als nicht verletzende Staubarten gelten Graphitstaub, Krappwurzelstaub, Mehlstaub, Cichorienwurzelstaub.*) Die hauptsächlichste Verunreinigung der Luft in unseren Wohn- und Arbeitsräumen bildet die Atmung und Beleuchtung. Durch beide Ursachen wird die Luft kohlensäurereicher. Es ist das leicht ersichtlich, wenn man die Zusammensetzung der Einatmungs- und der Ausatmungsluft vergleicht.

	Stickstoff.	Sauerstoff.	Kohlensäure.
Einatmungsluft:	79,15	20,81	0,04
Ausatmungsluft:	75,55	16,03	4,38**)
		— 4.780	+ 4.34

Als Mass für alle diese Verunreinigungen der Luft bewohnter Räume dient die Zunahme der Kohlensäure in derselben. Eine Luft ist als schädlich zu betrachten, wenn deren Kohlensäuregehalt 0,1 °/₀ überschreitet. Die natürliche Lüftung wirkt bewirkt durch Wärmeunterschiede in der äusseren und inneren Temperatur und durch die Durchlässigkeit der Wände, Öffnen von Fenstern und Thüren u. s. w.

Der Luftwechsel ist am grössten, je grösser die Differenz der Innen- und Aussentemperatur ist, und ist demnach in kalten Zimmern ein geringer. Da unsere trockenen Backsteinmauern und Mörtel durchlässig sind, ergiebt sich die Schädlichkeit nasser Steine und Wände, indem durch solche der Luftwechsel sehr erschwert oder aufgehoben sein kann. Auch die Bekleidung der Wände hat auf die Luftdurchlässigkeit einen grossen Einfluss. Am wenigsten ist dieselbe beschränkt bei Leimfarben- oder Kalkfarbenanstrich, mehr durch Tapeten, ganz besonders aber durch Ölfarbenanstriche.

Da sich die Luft aber verhältnismässig sehr träge fortbewegt, so ist neben der natürlichen Ventilation in Räumen,

*) Mit dem Wesen und den Ursachen der Schädigung der durch industrielle Betriebe mechanisch (Staub) oder chemisch (Gase, Dämpfe) oder durch Parasiten der verschiedensten Art verunreinigten Luft und der Verhütung dieser Schäden, befasst sich die Gewerbehygiene.

**) Eine Stearinkerzenflamme z. B. produziert stündlich 15 l Kohlensäure, ein Petroleumbrenner 57—62 l, ein Gasbrenner ca. 93 l.

welche mehreren Menschen zum langen Aufenthalte dienen, z. B. Arbeitsräume, künstliche Ventilation mittels motorischer Luftzufuhr nötig.

Bei den luftbewegenden Apparaten (Ventilatoren) unterscheidet man solche, bei denen die Luft in den Raum eingepresst wird, und solche, bei welchen die Luft abgesaugt wird (Exhaustoren). Dieselben werden mit Dampfmaschinen, Wasserkraft, Gasmotoren oder Elektricität betrieben. Es ist klar, dass die durch Ventilation zugeführte Luft rein sein muss. Als Ventilatoren wirken auch unsere Wärmequellen, z. B. ein Ofen, Gasflammen u. s. w. Durch einen Kubikmeter verbranntes Leuchtgas werden 600 cbm Luft entfernt. Ventilatoren sind besonders nötig in Arbeitsräumen, Schulsälen und Räumen, wo sich giftige Gase und Staub entwickeln. Es genügt aber nicht Zufuhr von reiner Luft, es muss auch der Staub, diese gefährliche Luftverunreinigung, beseitigt werden, was durch Reinigung der betreffenden Wohn- und Arbeitszimmer erreicht wird. Im allgemeinen sollen pro Kopf und Stunde in einem Raume 50 cbm Luft zugeführt werden. Für Schlafräume wird für Erwachsene ein Luftraum von 15 cbm, für ein Kind von 10 cbm gefordert.

Die Kohlensäurebestimmung in der Luft geschieht durch Absorption derselben in einem abgemessenen Luftvolumen mittels Barytwasser und Bestimmung des gebildeten kohlensauren Baryts.

Ein leicht für jedermann zu handhabender Kohlensäurebestimmungsapparat ist der Luftprüfer von Wolpert. Hierbei wird mittels einer durch Phenolphthaleïn rotgefärbten $^1/_{50}$prozentigen Sodalösung, welche Kohlensäure aufnimmt, diejenige Luftmenge ermittelt, welche im stande ist, die rote Lösung zu entfärben, d. h. alles Natriumkarbonat in Natriumbikarbonat überzuführen. Je weniger Luft dazu nötig ist, desto schlechter ist dieselbe, bezw. desto mehr Kohlensäure enthält sie. Die Luft, bezw. der in ihr enthaltene Sauerstoff ist die erste Ursache der Bewegungen, Umwandlungen und Veränderungen auf der Erde.

Die Luft bedingt und erhält das Leben und führt abgestorbene Organismen in einfache Verbindungen über (Kreislauf des Lebens). Als mitwirkende Agentien kommen hier vor allem Licht, Wärme, Wasser und niedere Lebewesen, als Sauerstoffüberträger, in Betracht. Die Luft ist nicht nur über der Erde, sondern auch in grosser Menge in der porösen Erdrinde (Bodenluft, Grundluft) enthalten. Dieselbe hat einen grossen Anteil an der selbstreinigenden Kraft des Bodens, Verwesung u. s. w. Die Folge der Einwirkung der Luft ist u. a. das Rosten d. h. Oxydation der Metalle, dann auch besonders mit Hilfe der in ihr enthaltenen Mikroorganismen, die Zersetzung und das Verderben vieler Stoffe, welche der Mensch zu erhalten sucht, z. B. Nahrungsmittel. Die Zersetzung durch Gährung und Fäulnis derselben wird eingeleitet durch die mikroskopisch kleinen Lebewesen (Gährungspilze, Spalt-, Schimmelpilze), deren Keime sich in der Luft befinden.

Zur Fäulnis ist erforderlich 1) Hinreichende Luftfeuchtigkeit, 2) Luftsauerstoff, 3) Bakterien oder in Umsetzung begriffene Stoffe (Fermente), 4) Wärme, 10—45°. Diese Fäulnisvorgänge z. B. in Holz, Nahrungsmitteln u. dgl. werden durch Ausschluss dieser Bedingungen hintangehalten (Konservierung), so durch Abhaltung der Luft, durch Tötung oder Entwickelungshemmung der in der Luft befindlichen Organismen mittels Kälte (Eisschränke), Siedehitze (Sterilisation, z. B. Milch, Konserven, Wasser), Austrocknung (getrocknete Früchte) und fäulniswidrige antiseptische Mittel, z. B. Salicylsäure zu eingemachten Früchten, Quecksilber- oder Zinksalzlösungen zur Konservierung des Holzes, Räuchern

des Fleisches, Einpökeln von Fleisch mittels Kochsalz (Wasserentziehung). Die Folge des Gehaltes der Luft an Mikroorganismen ist auch die Blutvergiftung bei Wunden; daher die Notwendigkeit, Wunden vor dem Zutritt der Luft zu schützen, rein zu halten (Asepsis) und mit antiseptischen, die Mikroorganismen in ihrer Entwickelung hemmenden Stoffen, (z. B. Sublimatlösung 1 : 1000) zu behandeln. Ausser den geschilderten Lebensvorgängen, ihrem Anteil an den Verbrennungsvorgängen, wird die Luft in komprimiertem Zustande als Motor (Druckluft), als Kühlmittel (indem bei ihrer Wiederausdehnung viel Wärme absorbiert wird), als Motor zur künstlichen Ventilation, zu Heizungen (Gebläse) vielfach angewendet.

Gruppe der Halogene oder Salzbildner.

Die Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor bilden eine natürliche Gruppe chemisch ähnlicher Elemente von grosser Energie, welche mit den Metallen sich direkt zu salzartigen Körpern (Salzbildner) verbinden. Je höher das Atomgewicht, desto weniger flüchtig und energieärmer sind die Glieder dieser Gruppe. Diese Elemente verbinden sich mit 1 Atom Wasserstoff zu flüchtigen Körpern, doren Beständigkeit mit steigendem Atomgewicht abnimmt.

	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Gasdichte und Atomgewicht	19	35,5	80	127
Äuss. Ansehen	schwach gelbgrün	gelbgrün	rotbraun	grauschwarz
Spec. Gewicht	—	1,33	3,18	4,97

Die Affinität zum Sauerstoff nimmt bei diesen Gruppengliedern mit steigendem Atomgewicht zu.

Chlor.*)

Chlorum. — Cl.

Atomgewicht: Cl = 35,5. — Molekulargewicht: Cl_2 = 71.

Elementares, freies Chlor kommt in der Natur nicht vor. Dagegen findet es sich mit anderen Elementen, insbesondere mit den Metallen, Natrium, Kalium, Magnesium und anderen verbunden, als Chlornatrium (Steinsalz, Kochsalz), Chlorkalium, Chlormagnesium in überreicher Menge auf der Erde, besonders in den Steinsalzablagerungen und im Meerwasser, ausserdem in geringerer Menge fast überall, in allen tellurischen Gewässern, im Boden u. s. w.

*) Von χλωρός, grüngelb.

Man kann sich einen Begriff von der ungeheuren Menge in der Natur vorhandenen an Natrium gebundenen Chlores machen, wenn man bedenkt, dass, wenn nur eine 3 cm hohe Schichte der ganzen Meeresoberfläche abgedampft würde, ca. 3 Millionen cbm Chlornatrium (worin ca. 60 % Chlor) zurückbleiben.

Das Chlor findet sich als Chlornatrium als verbreitetstes Salz im Tierkörper in allen Gewebsflüssigkeiten.

In einem menschlichen Körper sind ca. 800 g Chlor in Form von Kochsalz vorhanden. In den zu 1438 Millionen angenommenen Bewohnern der Erde sind in Form verschiedener Chlorverbindungen ca. 1150 Millionen kg Chlor enthalten. In der täglichen Nahrung nehmen wir ca. 6 gr Chlor in Form von Kochsalz zu uns. Das Chlor war schon 1774 bekannt, doch wurde seine elementare Natur erst von Gay-Lussac und Thenard 1809 erkannt.

Darstellung des Chlors.

Der Ausgangspunkt der Chlordarstellung ist das Kochsalz (Chlornatrium), bezw. die aus diesem erhaltene Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure), HCl. Man braucht letzterer nur den Wasserstoff zu entziehen, um freies Chlor zu erhalten. Dies geschieht mittels Sauerstoff, bezw. zumeist mit höheren Sauerstoffverbindungen, z. B. Braunstein (Mangansuperoxyd), doppelchromsaurem Kali (Kaliumbichromat) u. s. w. $2\,HCl + O = H_2O + Cl_2$. Diese Reaktion wird bei der Chlordarstellung nach Deacon benützt, wobei ein Gemisch von Salzsäure und Luft (Sauerstoff) über glühende, poröse, mit Metallsalzen (z. B. Kupfersulfat) getränkte Körper (z. B. Ziegelsteine) geleitet wird. Auch durch Elektrolyse lässt sich ein Zerfall und eine Trennung des Kochsalzes und der Salzsäure in Natrium und Chlor, bezw. Wasserstoff und Chlor bewirken. $2\,HCl = H_2 + Cl_2$. Hierbei scheidet sich der Wasserstoff am negativen Pole, das Chlor am positiven Pole ab. Zur Chlordarstellung benützt man am einfachsten Braunstein und Salzsäure. Nimmt man Braunstein (MnO_2) in erbsengrossen Stücken, so übergiesst man denselben einfach in einem Gasentwicklungskolben mit konzentrierter Salzsäure; nimmt man gepulverten Braunstein, so übergiesst man denselben mit konzentrierter Salzsäure, welche vorher mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt wurde. Da der Braunstein des Handels einen sehr verschiedenen Gehalt an Mangansuperoxyd besitzt (30—80—100 %), so lässt sich ein allgemein gültiges Verhältnis dieser Stoffe nicht angeben. Man nimmt z. B. 50 g Braunsteinpulver, 250 g rohe konzentrierte Salzsäure und 250 g Wasser. Beim Erhitzen entweicht ein Strom gasförmigen Chlors, das man entweder über warmem Wasser auffängt oder in ein leeres Gefäss leitet, wo alsdann durch das schwerere Chlor die Luft verdrängt wird. Auch kann man das Chlor, welches man zuvor zur Befreiung von mit gerissener Salzsäure durch eine, warmes Wasser enthaltende Waschflasche leitet, in luftfreies destilliertes Wasser bis zur vollständigen Sättigung einleiten (für die obige Menge ca. 1 l Wasser). Das mit Chlor gesättigte Wasser heisst Chlorwasser (aqua chlori oder aqua chlorata). Die das Absorptionswasser

enthaltende sogenannte Auffangflasche steht im kalten Wasser und wird durch Bedecken mit Papier vor dem Lichte geschützt; ersteres, um die bei der Absorption des Chlorgases frei werdende Wärme abzuleiten (wodurch eine bessere Absorption und ein Zerspringen des Glases vermieden wird), letzteres, um die Wirkungen des Chlors auf Wasser bei Lichteinwirkung (s. später) hintanzuhalten. Um zu sehen, ob das Wasser mit Chlor gesättigt ist, verschliesst man das Glas mit dem Ballen der Hand und schüttelt kräftig um. Wird dabei die Hand nach Innen eingezogen (Entstehung eines luftverdünnten Raumes infolge der Absorption des vorhandenen Gases), so ist Sättigung noch nicht eingetreten; wäre dies der Fall, so würde die Hand durch den Druck des überschüssigen Chlorgases nach aussen gedrückt.*) Will man Chlorgas ganz trocken haben, so leitet man es nach dem Waschen durch konzentrierte Schwefelsäure.

Beim Arbeiten mit Chlor muss man seiner schädlichen Einwirkung auf die Atmungswerkzeuge halber sehr vorsichtig sein. Chlorentwicklungen sollen immer unter einem Abzuge, im Freien oder so vorgenommen werden, dass man das aus dem Absorptionsgefässe stets entweichende Chlor durch ein Gasleitungsrohr in ein Gefäss mit feuchtem Kalkhydrate, Natronlauge oder Körper leitet, welche das Chlor binden. (Ammoniak ist wegen Bildung von explosivem Chlorstickstoff hier nicht zu verwenden.) Im übrigen kann man sich durch Binden eines mit verdünntem Weingeiste (Chlorabsorption) befeuchteten Tuches oder Schwammes vor Mund und Nase schützen. Belästigendes Gefühl in Nase und Rachen infolge von Chloreinatmungen beseitigt man durch Spülen mit Wasser und Einatmen von Weingeist am besten in der Weise, dass man ein mit Weingeist befeuchtetes Stück Zucker in den Mund nimmt. Bei Darstellung von Gasen ist es erforderlich, dass die Gasleitungsverbindungen, Korke, Gummistöpsel, Gummischläuche u. s. w. gut schliessen. Es ist hierauf, besonders bei giftigen Gasen, besondere Sorgfalt zu verwenden, eventuell sind die Korke mit dickem Mehlteige, der mit feuchter tierischer Blase oder Pergamentpapier festgebunden wird, zu versehen. Bei Gasleitungen, die in der Kälte vor sich gehen, wendet man als Dichtungsmittel der porösen Korke sehr zweckmässig das von Bildhauern benützte Plastillin an. Gasentwicklungen sollen langsam und nicht in zu raschem Tempo vor sich gehen, damit das Gas Zeit hat, sich in der betreffenden Flüssigkeit zu lösen.

Beim Zusammentreffen von Mangansuperoxyd und Salzsäure bildet sich zuerst Mangantetrachlorid und Wasser; ersteres zerfällt dann beim Erhitzen in Chlor und Manganchlorür. $MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_4 + 2\,H_2O$. — $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$. Man erhält hierbei die Hälfte des Chlor's, welches in der in Reaktion tretenden Salzsäure enthalten ist. Nimmt man an

*) Bei Gasentwickelungen ist zu beachten, dass, insofern keine Sicherheitsröhre (Woulf'sche Flasche, s. S. 36) eingeschaltet ist, welche bei Druck verminderung der äusseren Luft Zutritt gestattet, man vor Unterbrechnug der Gasentwickelung die Verbindung mit der Auffangflasche entfernen muss, da sonst beim Aufhören der Gasentwickelung im Entwickelungsgefässe ein luftverdünnter Raum entsteht, wodurch die Flüssigkeit aus der Waschflasche und der Auffangflasche in das Gasentwicklungsgefäss zurückgedrückt wird. Auf diese Weise kann bei Nichtbeachtung dieser Vorsicht das hergestellte Produkt verloren gehen. Am besten nimmt man immer Woulf'sche Flaschen.

Stelle der Salzsäure ein Gemisch von 160 Teilen Kochsalz mit 100 Teilen Braunstein, das man mit einem erkalteten Gemische aus 75 Teilen Wasser und 150 Teilen Schwefelsäure übergiesst, so erhält man alles im Kochsalze vorhandene Chlor durch Bildung von Mangansulfat. Hierbei wird zuerst durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz Salzsäure gebildet. $2\,NaCl + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + 2\,HCl$. — $MnO_2 + SO_4H_2 + 2\,HCl = MnSO_4 + 2\,H_2O + Cl_2$.

Bequem lässt sich Chlor auch darstellen im Kipp'schen Apparate (S.38) unter Benützung von zu Stücken gepresstem Chlorkalk und Einwirkung eines Gemisches aus 7 Volumteilen Salzsäure und 5 Volumteilen Wasser. Bei der Darstellung von Chlor zu industriellen Zwecken im grossen verwendet man meist Braunstein und Salzsäure und grosse Entwicklungsgefässe aus Thon. Hierbei wird die im Rückstande verbleibende Manganchlorürlauge stets wieder zu Braunstein regeneriert (Weldon's Verfahren) durch Versetzen derselben mit überschüssigem Kalke und Einblasen von Luft. Das erhaltene Calciummanganit, das sich aus der Flüssigkeit ausscheidet, entwickelt dann mit Salzsäure wieder Chlor. $MnCl_2 + 2\,Ca(OH)_2 + O = CaMnO_3 + CaCl_2 + H_2O$. Das gebildete Chlorcalcium wird anderweitig verwendet. Auch werden in neuerer Zeit aus Salpetersäure und Salzsäure, aus dem Stassfurter Chlormagnesium und durch Elektrolyse des Chlorcalciums und des Kochsalzes grosse Mengen Chlor dargestellt.

Im Handel ist jetzt auch Chlor im flüssigen Zustande in Stahlcylindern.

Zur Berechnung der nötigen Mengen von Braunstein und Salzsäure bei der Chlorherstellung geben wir hier ein Beispiel: Hierbei ist zu beachten, dass der Braunstein nicht reines Mangansuperoxyd ist, sondern 30—100 % Mangansuperoxyd enthalten kann, während die Salzsäure eine 30prozentige Lösung des salzsauren Gases ist. Gesetzt, es liege ein 90 % Mangansuperoxyd enthaltender Braunstein vor und eine 30prozentige Salzsäure. Wie viel Chlor erhalten wir aus 100 g dieses Braunsteins, wie viel Salzsäure ist zur Zersetzung desselben notwendig, wie viel Chlorgas und wie viel Manganchlorür erhalten wir? Hierzu dient uns folgende Gleichung:

$$MnO_2 \quad + \quad 4\,HCl \quad = \quad MnCl_2 \quad + \quad Cl_2 \quad + \quad 2\,H_2O$$
$$(55 + 2 \cdot 16) = 87. \; (4 \cdot 36{,}5) = 146. \; (55 + 2 \cdot 35{,}5) = 126. \; (2 \cdot 35{,}5) = 71. \; (18 \cdot 2) = 36.$$

Da wir in den vorhandenen 100 g Braunstein nur 90 g Mangansuperoxyd haben, so benötigen wir hierfür: $87\,MnO_2 : 146\,HCl = 90 : x$. x (also die benötigte Menge Salzsäure) ist = 151 g. Da die Salzsäure 30prozentig ist, so ist diese Menge enthalten in $30 : 100 = 151 : x$. x = 503 g 30prozentige Salzsäure für 100 g 90prozentigen Braunstein.*)

Dabei erhalten wir: $87\,MnO_2 : 71\,Cl_2 = 90 : x$. x = 73,5 g Chlor und im Rückstande: $87\,MnO_2 : 126\,MnCl_2 = 90 : x : x = 130$ g Manganchlorür nebst: $87\,MnO_2 : 36\,H_2O = 90 : x$. x = 37,5 g Wasser. Setzen wir die Summe der angewandten Substanzen auf die eine, die Summe

*) Bei Herstellung chemischer Präparate hat man zu unterscheiden das zu erzielende Hauptprodukt von dem in den meisten Fällen entstehenden Nebenprodukt. Die Gewichtsmengen dieser Produkte heisst man Ausbeute. Z. B. Cl hergestellt aus Braunstein und Salzsäure. Hier ist Chlor das Haupt-, Manganchlorür das Nebenprodukt. Die Nebenprodukte und deren Verwertung spielen eine grosse Rolle. In der chemischen Grossindustrie ist die Herstellung vieler Produkte erst durch die Verwertung der Nebenprodukte rentabel. Chemische Produkte werden hergestellt aus Naturprodukten (Schwefel, Salz u. s. w.), dann inieder mit Hilfe der Produkte der chemischen Gross- und Kleinwdustrie.

der Reaktionsprodukte auf die andere Seite, so müssen wir, falls unsere Rechnung richtig ist, die gleichen Produkte erhalten.

Angewandt:	Erhalten:
90 g Mangansuperoxyd	73,5 g Chlor
151 g Chlorwasserstoff	130 g Manganchlorür
241,0	37,5 g Wasser
	241,0

Eigenschaften des Chlors.

Das Chlor ist ein gelbgrünes giftiges Gas von durchdringendem, erstickendem Geruche, das auf unsere Atmungswerkzeuge sehr schädlich einwirkt. Seine Gasdichte (Wasserstoff = 1) beträgt 35,5. Ein Liter Chlorgas wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 3,18 g. Bei 15° C. wird das Chlor bei Anwendung eines Druckes von 4 Atmosphären zu einer gelben Flüssigkeit, bei — 102° zu einer gelben Masse verdichtet. In Wasser ist das Chlor löslich, in kaltem reichlicher als in heissem. 1 Volumen Wasser absorbiert bei 8° C. 3 Volumen, bei 20° C. 2 Volumen Chlor (Chlorwasser). Letztere Lösung enthält dann gegen 0,4 % Chlor. Bei Abkühlung des Chlorwassers unter 0° C. scheiden sich gelbe Krystalle aus von Chlorhydrat. $Cl + 10\ H_2O$. Dieses dient zur Herstellung von flüssigem Chlor. Das Chlorgas ist nicht brennbar und vereinigt sich fast mit allen Elementen. Die Verbindung mit den Metallen findet schon bei gewöhnlicher Temperatur, meist unter Feuererscheinung statt; z. B. Zinkstaub, Magnesiumpulver, Antimonpulver, Arsenpulver, Kupfer in Form dünner Blätter verbrennen im Chlor mit hellem Lichte unter Bildung der entsprechenden Chlorverbindungen (Chloride). Chlor löst auch Gold, Platin u. s. w. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Chlor (ebenso Brom, Jod, Fluor) sich direkt mit den Metallen zu Metallsalzen (Chlormetallen, Chlorüren, Chloriden) vereinigt, nennt man das Chlor einen Salzbildner oder Halogen, die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod die Gruppe der Salzbildner oder Halogene, die entsprechenden Verbindungen Haloidsalze, z. B. Chlornatrium. Zum Wasserstoffe hat Chlor eine sehr grosse Verwandtschaft. Doch findet die Verbindung mit elementarem Wasserstoffgase (gleiche Raumteile) erst bei Einwirkung des Sonnenlichtes statt und zwar unter Explosion (Chlorknallgas). Dagegen geht die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, wenn letzterer mit anderen Elementen verbunden ist (atomistischer Wasserstoff), leichter vor sich. So wird das Wasser langsam schon im Dunklen, schneller im Sonnenlichte durch Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff zerlegt. $H_2O + Cl_2 = 2\ HCl + O$. Chlorwasser wird daher in dunklen Flaschen, welche die chemisch wirksamen Lichtstrahlen absorbieren, aufbewahrt. Trotzdem ist das Chlorwasser nach längerer Zeit vollständig in Salzsäure verwandelt, als Chlorwasser daher nicht mehr zu gebrauchen. Infolge dieser Eigenschaft ist das Chlor bei Gegenwart von Wasser und einem oxydablen Körper ein energisches Oxydationsmittel. Auf

Wasserstoffverbindungen wirkt Chlor in der gleichen Weise wie auf Wasser ein, und zwar werden viele dieser Substanzen heftig durch das Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff zersetzt, z. B. Terpentinöl, welches unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohlenstoff zerfällt. Auch kann bei diesen Vorgängen nach Entziehung eines Teiles Wasserstoff durch Chlor weiteres Chlor an dessen Stelle in die Verbindung eintreten (chlorieren). Gewisse Körper, z. B. Antimonchlorür wirken als Chlorüberträger. Chlor im Momente des Entstehens wirkt energischer als Chlorgas. Auf der Eigenschaft des Chlors, viele Verbindungen, besonders organische, d. i. Kohlenstoffverbindungen, zu verändern und zum Zerfalle zu bringen, beruht seine Bleichwirkung und seine desinfizierende Wirkung, von der im praktischen Leben reichlich Anwendung gemacht wird. Da diese Wirkungen des Chlors sehr träge bei Abwesenheit des Wassers, sehr leicht aber bei Gegenwart desselben stattfinden, so lassen sich dieselben als eine indirekte Oxydationswirkung auffassen, indem bei der Wasserzersetzung durch Chlor freie Sauerstoffatome auftreten. Die bleichende Wirkung des Chlors kann man leicht veranschaulichen durch Einwirkung von Chlorwasser auf Lakmustinktur, Indigolösung, farbige Blumen u. s. w. Luft, welche 0,06 ‰ Chlor enthält, bewirkt bereits gefährliche Krankheiten.

Diese schädlichen Wirkungen auf die lebenden Organismen erklären sich dadurch, dass das Chlor verändernd auf die Protoplasmasubstanz der Zellen einwirkt und deren Funktionen stört oder unmöglich macht.

Andererseits verwandelt das Chlor viele gefärbte Körper (Farbstoffe) in farblose Verbindungen, Riechstoffe in geruchlose Körper (Desodorisation). Das Chlor wird daher als antiseptisches und Desinfektionsmittel und als Bleichmittel angewandt. Als Chlorträger benützt man meist den Chlorkalk (s. diesen). Aber auch hier wirkt das Chlor nur entsprechend in feuchter Luft.

Für die Desinfektion mit Chlor ist hinderlich, dass viele Objekte durch das Chlor beschädigt werden. Zur Desinfektion rechnet man für den cbm Luft 250 g Chlorkalk und 350 g rohe Salzsäure. Beim Bleichen der Gewebe werden die Farbstoffe zu farblosen Verbindungen oxydiert, die Fasern der Gewebe bleiben unverändert. Dagegen kann die bei der Bleichwirkung gebildete Salzsäure zerstörend auf die Gewebe wirken. Beim Bleichen mit Chlor ist daher auf die Entfernung der gebildeten Salzsäure durch gründliches Waschen, Anwendung verdünnter Sodalösung u. s. w. zu sehen. Stickstoffhaltige Körper, z. B. Wolle, können durch Chlor nicht gebleicht werden, indem dieselben eine gelbe Farbe annehmen.

Das Chlor spielt eine grosse Rolle in der Technik als Bleichmittel, in der Papierfabrikation, Wäschereien, als Lösungsmittel bei der Goldgewinnung aus Erzen, bei der Entzinnung von Weissblechabfällen, zur Herstellung von chlorsaurem Kali, Chlorkalk, Chlormethyl, Chloroform, Chloral, ferner zur Herstellung vieler chemischer Produkte, z. B. Kaliumpermanganat, Ferricyankalium u. s. w. Chlor scheidet Brom und Jod aus ihren Salzen aus. Freies Chlor erkennt man an seiner charakteristi-

schen Farbe, seinem Geruche, ferner an seiner bleichenden Wirkung und seiner Eigenschaft, Brom und Jod aus ihren Verbindungen auszuscheiden. Man benützt hierzu Jodkaliumstärkepapier (s. bei Ozon), wobei das durch das Chlor freigemachte Jod die Stärke bläut. Alle brennbaren chlorhaltigen Körper färben die Flamme grün.*)

Brom.**)

Bromum. — Br.

Atomgewicht: Br = 80. — Molekulargewicht: Br_2 = 160.

Das Brom, welches 1826 von Balard im Meerwasser als eigentümlicher Stoff entdeckt wurde, findet sich wie das Chlor nicht frei, sondern gebunden, besonders an Natrium und Magnesium, aber in sehr viel geringerer Menge als das Chlor im Meerwasser (ca. 0,04 % Bromnatrium), in Steinsalzlagern (Stassfurter Abraumsalze), in einigen Salzsolen und Mineralwässern. Beim Abdampfen dieser Salzlösungen krystallisiert zuerst die Chlorverbindung aus, während die leicht lösliche Bromverbindung in der Lauge (sogenannte Mutterlauge) bleibt. Bromhaltige Mineralwässer sind unter den zahlreichen z. B. Kreuznach, Kissingen, Adelheidsquelle (Oberbayern), Karlsbad, Krankenheil, Marienbad u. s. w. Seetiere und Seepflanzen enthalten ebenfalls in geringen Mengen Brom.

Darstellung des Broms.

Ausgangspunkt für die Bromgewinnung sind die Mutterlaugen des Seewassers, der Salzsolen, die Stassfurter Abraumsalze, die Salinen des Ohiobeckens in Amerika. Das Brom

*) Es wird auffallen, dass Chlorwasserstoff durch Oxydationsmittel wie z. B. Braunstein, oder in der Glühhitze durch Sauerstoff in Wasser und Chlorgas zersetzt wird, da umgekehrt Wasser durch Chlorgas unter Bildung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff zerfällt. Die Erklärung dieser umgekehrten (reciproken) Reaktion liegt darin, dass im ersteren Falle der Sauerstoff teils in aktiver Form (im Superoxyd), teils begünstigt durch die hohe Temperatur eine Störung im Gleichgewichte des Chlorwasserstoffkomplexes hervorruft, während im zweiten Falle der Einfluss des Lichts und die leichtere Zersetzlichkeit des Wassers die Bildung von Chlorwasserstoff begünstigt. Ganz ähnlich ist es bei der Bildung von Wasserstoff durch Überleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen und umgekehrt bei der Reduktion des gebildeten Eisenoxyduloxydes durch Wasserstoff zu Eisen und Wasser. Es wirken hier teils Temperaturunterschiede; auch kommen Massenwirkungen in Betracht. Die Verwandtschaft eines Körpers zu einem anderen ist immer eine relative, je nach den vorhandenen Verhältnissen der Wärme, Massenwirkung u. s. w.

**) Von βρῶμος, Gestank.

wird hieraus entweder mittels Chlor ausgeschieden und abdestilliert oder, ganz analog dem Chlor durch Erhitzen dieser bromnatriumhaltigen Laugen mit Braunstein und Schwefelsäure und Kondensation der freigemachten Bromdämpfe dargestellt. $MnO_2 + 2\,NaBr + 2\,SO_4H_2 = SO_4Mn + SO_4Na_2 + Br_2 + 2\,H_2O$.

Eigenschaften des Broms.

Das Brom ist eine schwere rotbraune Flüssigkeit von äussert unangenehmem, an Chlor erinnerndem Geruche. Das Brom verdampft an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, und diese rotbraunen schweren Dämpfe greifen wie das Chlor die Atmungsorgane im höchsten Grade an.

Brom hat ein specifisches Gewicht von 3,18 bei 0° C. (Wasser = 1). Es siedet bei 63° C. und erstarrt bei — 7,3° C. Die Gasdichte beträgt 80 (Wasserstoff = 1).*) In Wasser ist Brom etwas löslicher als das Chlor. Mit Brom gesättigtes Wasser (**Bromwasser**) enthält ca. 3 % Brom. Wie das Chlorwasser scheidet sich beim Abkühlen des Bromwassers festes Bromhydrat, $Br + 10\,H_2O$ aus. In Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist Brom leicht löslich. Seinem chemischen Verhalten nach ist das Brom dem Chlor sehr ähnlich, nur ist es bei allen Einwirkungen etwas träger. Mit Wasserstoff verbindet sich Brom erst in der Rotglut. Das Wasser zersetzt es in verdünnter Lösung analog dem Chlor. $H_2O + Br_2 = 2\,HBr + O$. In konzentrierter Lösung jedoch findet die umgekehrte Zersetzung statt. $2\,BrH + O = H_2O + Br_2$. Das Brom ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Es besitzt auch Bleichwirkungen (Bleichen von Schwämmen u. dgl.); es verbindet sich mit den meisten Metallen zu Brommetallen (**Bromüre** und **Bromide**). Am besten wird Brom mit Wasser überschichtet aufbewahrt, wodurch das Verdampfen beschränkt wird. Zu Desinfektionszwecken sind im Handel Stangen aus Infusorienerde (Kieselguhr), die mit Brom getränkt sind, sogenanntes festes Brom (Bromum solidificatum). Wie das Chlor wirkt auch das Brom nur in feuchter Luft desinfizierend. Auf die Haut gebracht, wirkt Brom im hohen Grade ätzend, eingeatmet, ist es giftig.

Eine Luft, die ca. 0,06 ‰ Brom enthält, bewirkt bereits gefährliche Erkrankungen.

Das Brom findet eine ausgedehnte Anwendung in der chemischen Industrie und Farbentechnik, ausserdem seine Verbindungen (Natriumbromid, Kaliumbromid, Ammoniumbromid) in der Medizin, (Cadmiumbromid, Zinkbromid, Calciumbromid, Kupferbromid) in der Photographie. Das freie Brom erkennt man an seinem Geruche, seiner Fähigkeit, Stärkekleister orange,

*) Erst bei 1000—1600° C. erleidet der Bromdampf (erschlossen aus den betreffenden Gasdichten), bezw. das Brommolekül Br_2 eine Dissociation: $Br_2 = Br + Br$ (Unterschied von anderen elementaren Gasen).

Jodkaliumstärkepapier blau zu färben. Aus Jodsalzen macht Brom Jod frei. KaJd + Br = KaBr + Jd. Aus Bromsalzen wird durch Chlor Brom ausgeschieden. BrKa + Cl = ClKa + Br.

Jod.*)

Jodum. — Jd.

Atomgewicht: Jd = 127. — Molekulargewicht: Jd_2 = 254.

Gleich dem Brom kommt das Jod, welches 1811 von Courtois entdeckt, von Gay Lussac und Davy 1815 als elementarer Stoff erkannt wurde, nicht frei, sondern in Verbindung mit Kalium, Natrium und Magnesium, in geringer Menge, aber viel verbreitet im Meerwasser, in den Seepflanzen (Tangen), in Seetieren (Schwämmen, Heringen, Leberthran), in vielen Mineralquellen, z. B. Hall in Österreich, Adelheidsquelle in Bayern u. s. w. vor. Früher wurde das Jod aus der Asche der Seepflanzen (Kelp, Varek), welche die Jodsalze in sich aufnehmen, dargestellt. Gegenwärtig wird Jod in grosser Menge gewonnen aus den Mutterlaugen des in Chili bergmännisch gewonnenen Chili- oder Natronsalpeters, die bis 0,5 % Jod enthalten.

Darstellung des Jods.

Wie das Brom wird das Jod aus den die Jodsalze enthaltenden Laugen durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen oder durch Einleiten von Chlor oder schwefliger Säure, wodurch das Jod aus seinen Salzen ausgeschieden wird. Das ausgeschiedene getrocknete Jod wird durch Sublimation in eigenen Apparaten, einem System von Thonretorten, gereinigt.**)

Eigenschaften des Jods.

Das Jod ist ein fester Körper, der in grauschwarzen, metallisch glänzenden, rhombischen Tafeln (sogenanntes französisches Jod) oder eben solchem Pulver (englisches Jod) in den Handel kommt. Es hat einen schwach chlorähnlichen Geruch, schmilzt bei 113° C. zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die, weiter erhitzt (ca. 180° C.) in einen dunkelvioletten Dampf übergeht. Das specifische Gewicht ist 4,95 (Wasser = 1).

*) Von ἰωδής, „veilchenblau“.

**) Sublimation ist die Destillation fester, in der Hitze unzersetzter flüchtiger Körper, also Überführung des festen Körpers in Dampf und Abkühlen des letzteren. Hiedurch können flüchtige Körper von nichtflüchtigen Körpern getrennt und so gereinigt werden.

Die Dampfdichte beträgt 127 (Wasserstoff = 1) (schwerstes Gas). In Wasser ist das Jod wenig (1:7000), leicht in Alkohol (Jodtinktur, Tinctura jodi, 1:10), Äther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Jodkaliumlösung löslich. Während sich das Jod in Alkohol, Äther, Jodkalium mit brauner Farbe löst, haben die Lösungen in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol eine violette rote Farbe.

Jod ist schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig flüchtig, giebt auf der Haut braune Flecken (leicht zu entfernen mittels Natriumthiosulfat). Jod verbindet sich mit Wasserstoff selbst bei der Rotglut nicht. Auf Wasser wirkt es nicht zersetzend ein, im Gegenteile wird Jodwasserstoff durch Sauerstoff zersetzt. $2\,JdH + O = H_2O + Jd_2$. Wie das Chlor und Brom ist das Jod giftig. Es besitzt keine nennenswerte bleichende Wirkung, ist aber ein kräftiges Oxydationsmittel. Es verbindet sich direkt mit den Metallen zu Jodmetallen (Jodüren und Jodiden), meist aber erst beim Erwärmen. Bei 600—1000° C. zerfallen die Jodmoleküle, Jd_2, in Jodatome, Jd (Dissociation). Das Jod findet Anwendung in der Medizin (speciell Wirkung auf Drüsenorgane), in der chemischen Industrie zur Herstellung von Jodsalzen, in der Farbentechnik, in der Photographie u. s. w. Jod wird aus seinen Salzen durch Chlor, Brom, salpetrige Säure und verschiedene Metallsalze, wie Kupfersulfat, Eisenchlorid ausgeschieden. Freies Jod wird an seinen charakteristischen Eigenschaften, an seiner Eigenschaft, Stärke blau zu färben (Jodstärke), erkannt. Daher ist Stärke (Stärkekleister, Stärkekleisterpapier) ein Reagens auf Jod, umgekehrt Jod ein Reagens auf Stärke.

Fluor.*)

Fluorum. — Fl.

Atomgewicht: Fl = 19. — Molekulargewicht: Fl_2 = 38.

Das Fluor findet sich in der Natur mit Calcium verbunden als Mineral, Flussspat (Fluorcalcium, $CaFl_2$), ebenso mit Natrium und Aluminium vereinigt als Kryolith (Fluoraluminiumnatrium, $AlFl_6Na_3$). Letzteres Mineral findet sich ausschliesslich in grossen Mengen in Grönland. Ferner findet sich das Fluor in anderen Mineralien, besonders aber in dem Knochenskelett der Tiere und Menschen (zu ca. 4 % Fluorcalcium), im Zahnschmelz (zu ca. 2 % Fluorcalcium). Spuren von Fluor finden sich überall.

*) Von fluo, „ich fliese“. Von der Anwendung des Flussspates als Flussmittel bei Schmelzprozessen.

In einem menschlichen Körper von ca. 70 kg Gewicht sind ca. 100 g Fluor enthalten. In den ca. 1438 Millionen Erdbewohnern befinden sich ca. 143 Millionen Kilo Fluor. In der täglichen Nahrung werden nur Spuren von Fluor aufgenommen.

Darstellung des Fluors.

Seit 1810 wird das Fluor zu den Elementen gerechnet, obwohl es erst seit einigen Jahren gelang, dasselbe zu isolieren. Infolge seiner grossen Verwandtschaft zu allen Stoffen, wodurch es alle Gefässe zersetzt, und sich mit dem Material derselben verbindet, ist seine Darstellung eine überaus schwierige. Man erhält es durch Erhitzen von Fluorsilber im Chlorstrom, durch Elektrolyse von Fluorwasserstoff bei niederer Temperatur.

Eigenschaften des Fluors.

Das Fluor ist wenig gekannt. Es verhält sich im allgemeinen wie das Chlor, nur sind alle seine Wirkungen viel intensivere. Das Wasser wird von Fluor lebhaft zersetzt. Mit dem Wasserstoff verbindet sich das Fluor leicht. Die Fluorverbindungen sind vielfach in der Metallurgie als Schmelzmittel und in der Glasindustrie als Ätzmittel angewandt.

Verbindungen der Halogene untereinander.

Die Salzbildner vereinigen sich miteinander zu teils gut charakterisierten stabilen, teils zu sehr veränderlichen Verbindungen. Das Brom bildet mit Chlor das Bromchlorid, einen wenig stabilen Körper, $BrCl$, ausserdem noch andere Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung. Mit Jod bildet das Chlor 2 gut charakterisierte Körper, das Jodmonochlorid, $JdCl$, und das Jodtrichlorid, $JdCl_3$. Beide entstehen beim Überleiten von trockenem Chlor über trockenes Jod, im ersteren Falle bis zur Verflüssigung des Jods, im letzteren Falle bei Anwendung überschüssigen Chlors, bis keine Chlorabsorption mehr stattfindet. Das Jodtrichlorid findet medizinische Anwendung als Desinfektionsmittel und Antiseptikum (1:1000), stellt pomeranzengelbe Nadeln dar, leicht in Wasser löslich (1:5). Das Brom bildet mit Jod das Jodmonobromid ($JdBr$), ein rotbraunes Krystallmehl, und das Jodpentabromid ($JdBr_5$), eine rote Flüssigkeit. Mit Fluor bildet das Jod Fluorjod, $JdFl_5$, eine farblose rauchende Flüssigkeit.

Die 4 Halogene Fluor, Chlor, Brom, Jod zeichnen sich durch die grosse Ähnlichkeit ihres chemischen Charakters aus. Sie besitzen alle eine grosse Energie und Affinität zu anderen Elementen, und ihre Verbindungen haben ähnliche Eigenschaften, sowohl die löslichen (Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, Fluorkalium) als auch die unlöslichen (Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber). Nur Palladium macht eine Ausnahme, indem es mit Jod allein eine unlösliche Verbindung bildet, Palladiumjodür. Die Silberhalogen-Verbindungen erleiden durch das Licht gewisse Veränderungen (Photochemie), auf denen die Photographie (s. bei Silber) beruht. Es ist bemerkenswert, dass mit dem Steigen des Atomgewichtes die Eigenschaften der Halogene abgeschwächt werden, so dass Fluor

das Chlor, Brom und Jod, Chlor das Brom und Jod, Brom das Jod aus seinen Verbindungen austreibt. Mit der Zunahme des spec. Gewichts der gasförmigen Halogene findet gleichsam eine Verdichtung, ein Trägerwerden der Materie statt. Ebenso nimmt die Giftwirkung der freien Halogene ab mit steigendem Atomgewichte, indem Fluor am giftigsten, Jod am wenigsten giftig ist. Anders verhalten sich die Metallverbindungen. Die Halogene verbinden sich mit je einem Atom Wasserstoff; sie sind einwertig.

Wasserstoffverbindungen der Halogene.

Chlorwasserstoff. — Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)

Acidum hydrochloricum (Acidum muriaticum).

Formel: HCl. — Molekulargewicht: 36,5.

Der Chlorwasserstoff findet sich in gasförmigem Zustande in vulkanischen Dämpfen, in Lösung in vulkanischen Quellen. Chlorwasserstoff ist ein Bestandteil des Magensaftes (ca. 0,1 %) der Säugetiere und beteiligt sich zugleich mit dem Pepsin an der Magenverdauung.*) An Basen gebunden findet sich die Salzsäure bezw. das Chlor in grossen Mengen in der Natur, z. B. Chlornatrium (salzsaures Natron), Chlormagnesium (salzsaure Magnesia) u. s. w. Das Chlorwasserstoffgas ist das Produkt der chemischen Verbindung zwischen 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff. Die chemische Vereinigung dieser beiden Gase geht aber nicht ohne weiteres beim Mischen derselben vor sich. Erst wenn das Gemisch gleicher Volumteile dieser Gase dem Sonnenlichte oder dem elektrischen Kohlenlichte ausgesetzt wird, vereinigen sich diese Gase und zwar augenblicklich zu Chlorwasserstoff. Es ist hier wie immer zur Einleitung der chemischen Verbindung ein bedeutender Anstoss, eine vermehrte Energie notwendig, welche durch die heftigen Bewegungen des Lichtäthers hervorgebracht werden. Indem sich Chlor und Wasserstoff chemisch verbinden, entsteht wie bei jeder chemischen Vergesellschaftung ein ganz neuer Körper, der Chlorwasserstoff, der weder die Eigenschaften des Chlors noch die des Wasserstoffes besitzt, sondern mit ganz neuen Eigenschaften ausgestattet ist.

Wir erklären uns das so, dass durch den Anprall der in lebhafter Bewegung befindlichen Chlormoleküle an die ebenfalls in heftiger Bewegung schwingenden Wasserstoffmoleküle ein Teil dieser Bewegungsenergie der Moleküle (chemische Energie) in Wärme umgewandelt, die ganze Verbindung daher an Bewegung ärmer wird, was dann natürlich die Änderung aller Eigenschaften zur Folge hat, da ja die Eigenschaften der Körper zum grössten Teil von den Bewegungszuständen ihrer kleinsten Teilchen bedingt sind.

*) Salzsäure wird daher als Arzneimittel gegeben bei verminderter Salzäureproduktion von seiten des Magens oder der Labdrüsen.

Bei dieser Verbindung von Chlor und Wasserstoff wird Wärme frei, welche nirgends anders herstammen kann als daher, dass die gehinderte Bewegung der Gasmoleküle in Wärmebewegung sich umwandelte. Und zwar entwickelt 1 g Wasserstoff bei der Verbindung mit 35,5 g Chlor zu 36,5 g Chlorwasserstoff so viel Wärme, dass dadurch 22 kg Wasser von 0° C. auf 1° C. erwärmt werden können. Man sagt daher, es treten bei der Verbindung von Chlor mit Wasserstoff 22 Wärme-Einheiten oder Kalorien aus.

Diese Wärme als Arbeit oder Bewegung gedacht, liessen sich dadurch (Arbeitswert einer Kalorie 424 Kilo) 9328 kg einen Meter hoch heben. Man kann sich hierdurch einen Begriff machen von den bei chemischen Verbindungen thätigen Kräften und der dabei geleisteten Arbeit.

Umgekehrt muss, wenn man den Chlorwasserstoff wieder in seine Bestandteile zerlegen will, diese scheinbar verloren gegangene (als Wärme ausgetretene) Energie den gebundenen Chlor- und Wasserstoffatomen wieder zugeführt werden, was z. B. durch die, Elektricität genannte Bewegungsart geschieht. Lässt man auf wässerige Salzsäure den galvanischen Strom einwirken, so wird diese derart zersetzt, dass sich Chlor am positiven, Wasserstoff am negativen Pole, beide mit ihren früheren Eigenschaften vor der Verbindung zu Chlorwasserstoff, ausscheiden. Bei der Verbindung von Chlor mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoff verbindet sich ein Molekül Chlor mit einem Molekül Wasserstoff zu 2 Molekülen Chlorwasserstoff, oder dem Raume nach 1 l Chlorgas mit 1 l Wasserstoffgas zu 2 l Chlorwasserstoffgas. Der Ausgangspunkt für die Darstellung des Chlorwasserstoffes ist das verbreitetste Chlorid, das Chlornatrium oder Kochsalz. Übergiesst man das Kochsalz mit Schwefelsäure, so tritt Aufschäumen ein, es entwickelt sich ein farbloses, stechend sauer riechendes Gas, Chlorwasserstoff. Es wechselt hierbei der Wasserstoff der Schwefelsäure mit dem Natrium des Chlornatriums Platz, wodurch eine andere Gruppierung der vorhandenen elementaren Atome stattfindet, einerseits Chlorwasserstoff, andererseits Natriumsulfat entsteht.

$$\begin{array}{ccccccc} 2\,NaCl & + & SO_4H_2 & = & SO_4Na_2 & + & 2\,HCl \\ 2 \times 58{,}5 & & 98 & & 142 & & 2 \times 36{,}5 \end{array}$$

Bei diesen Mengenverhältnissen findet die Austreibung alles Chlorwasserstoffes erst bei höherer Temperatur statt. Wendet man auf ein Molekül Chlornatrium (58,5) ein Molekül Schwefelsäure (98) an, so findet die Chlorwasserstoffentwicklung bei niederer Temperatur statt, wobei anstatt wie im obigen Falle neutrales Natriumsulfat, dann saures Natriumsulfat als Rückstand bleibt. $NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4$. Leitet man das Chlorwasserstoffgas*) in Wasser bis zur Sättigung ein, so erhält man eine farblose, an der Luft rauchende Lösung von 1,212 specifischem Gewicht, welche 42,9 % Chlorwasserstoff enthält.

*) Früher nannte man die Salzsäure, auch Salzgeist oder Kochsalzsäure, indem man früher die Namen chemischer Verbindung mehr nach deren Abstammung (von Salz) als nach ihrer Zusammensetzung wählte.

Nimmt man statt Kochsalz zur Salzsäure-Entwicklung grobes Steinsalz, dann geht die Entwicklung viel gleichmässiger vor sich. (10 Gewichtsteile Steinsalz, übergossen mit einem erkalteten Gemisch von 18 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 4 Teilen Wasser). Beim Einleiten des entwickelten Chlorwasserstoffes in 15 Gewichtsteile Wasser lässt man das Gasleitungsrohr im Absorptionsgefäss, nur wenig in die Flüssigkeit eintauchen. Das Chlorwasserstoffgas sinkt dann zu Boden. Sehr bequem für Experimentierzwecke stellt man Chlorwasserstoffgas her, indem man in konzentrierte Salzsäure aus einem Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure tropfen lässt. Die Schwefelsäure treibt die Salzsäure aus. (Apparat Fig. 12 oder Fig 11.) Als Waschflüssigkeit benützt man reine konzentrierte Salzsäure, da Wasser zu viel Salzsäure absorbiert. An Stelle der Salzsäure kann man auch trockenes Kochsalz oder Salmiakpulver verwenden.

Auf dieser Bildung des salzsauren- oder Chlorwasserstoffgases aus Kochsalz und Schwefelsäure beruht auch die Darstellung der Salzsäure im Grossen, und zwar erhält man sie als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach dem Verfahren von Leblanc (s. d.). Hierbei wird das aus den Rostöfen (Sulfatöfen) entweichende salzsaure Gas in eigenen Apparaten, sogenannten Kondensatoren, aufgesammelt.

Es sind das viereckige Türme, sogenannte Coakstürme, aus Bruchsteinen, die von Salzsäure nicht angegriffen werden, gebaut und mit einem Mörtel aus Theer und Lehm gemauert. Das Innere dieser Türme ist mit Coaksstücken ausgefüllt, auf welche fortwährend von oben kaltes Wasser fliesst. Diesem Wasser entgegen werden die salzsauren Dämpfe geleitet, wodurch sich unten eine gesättigte Lösung von salzsaurem Gas in Wasser, die rohe Salzsäure des Handels, ansammelt. Bei Anwendung von 100 Kilo Kochsalz und 80 Kilo konzentrierter Schwefelsäure erhält man ca. 130 Kilo Salzsäure von 20° Beaumé und ca. 110 Kilo schwefelsaures Natrium. In einer grossen Fabrik werden in einer Woche ca. 500000 Kilo Kochsalz auf diese Weise zersetzt und so gegen 650000 kg Salzsäure gewonnen.

In neuerer Zeit wird auch Salzsäure direkt durch Erhitzen von dem in den Stassfurter Salzablagerungen massenhaft vorkommenden Magnesiumchlorid mit Wasserdampf erhalten. $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl$. Das Chlorwasserstoffgas ist sehr beständig und wird durch die Wärme erst bei 1500° C. teilweise zersetzt. Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von saurem, stechendem und erstickendem Geruche, schwerer als Luft und kann durch Kälte und Druck leicht zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. In dieser Gestalt zeigt es jedoch wenig Wirkung, wenn es mit anderen Körpern zusammengebracht wird. In Wasser ist das Chlorwasserstoffgas sehr leicht löslich. Ein Volumen Wasser kann bei mittlerer Temperatur gegen 450 Volumen Chlorwasserstoff absorbieren. Bei dieser Lösung findet eine grosse Wärme-Entwicklung statt.

Indem nämlich die in geradliniger Bewegung befindlichen Gasmoleküle des Chlorwasserstoffgases auf die Oberfläche des Wassers stossen, in dasselbe eindringen, die Zwischenräume zwischen den Wasserteilchen ausfüllen, ja diese selbst auseinanderschieben, wodurch Volumenänderung der Flüssigkeitsmassen eintritt, wird von diesen Gasmolekülen eine gewisse Arbeit geleistet. Ihre Bewegung wird dadurch verlangsamt, und ein Teil ihrer Bewegungsenergie tritt in Form von Wärme aus. Beim Lösen von einem Moleküle (36,5 g) Chlorwasserstoff in 300 Molekülen (5400 g) Wasser werden 17,3 Wärme-Einheiten oder Kalorien

frei, also eine Wärmemenge, womit man 17,3 kg Wasser von 0° C. auf 1° C. erwärmen kann.

Das Chlorwasserstoffgas ist eine Säure und wie alle Säuren ein ätzendes Gift.

Luft, welche mehr als 0,05 ‰ salzsaures Gas enthält, wirkt bereits schädlich, eine Luft, welche gegen 2 ‰ Chlorwasserstoffgas enthält, bewirkt bereits Erkrankungen der Atmungsorgane, eine Luft, welche $^1/_{20}$ ‰ Chlorwasserstoffgas enthält, bewirkt bereits das Welken von Pflanzen.

Auf die Haut gebracht, bewirkt die Salzsäure Brennen, Jucken, bei längerer Einwirkung Entzündung und Ätzung. Innerlich genommen wirkt die konzentrierte Salzsäure als Gift infolge ihrer ätzenden Eigenschaften. Unter dem Namen Säure versteht man die Verbindungen eines oder mehrerer chemischer Elemente mit Wasserstoff, welche mit basischen Körpern Salze bilden, oder mit anderen Worten, deren Wasserstoff durch Metalle ganz oder teilweise ersetzbar ist. Die Säuren zeichnen sich durch eine grosse Reaktionsfähigkeit und bedeutende Energie in den Bewegungserscheinungen ihrer kleinsten Teilchen aus. Im allgemeinen äussern sich diese inneren Eigenschaften durch einen saueren Geschmack und Geruch, sie lösen Metalle und wirken auf Pflanzen und tierische Stoffe ätzend und zerstörend. Pflanzenfarbstoffe verändern sie. So werden die meisten blauen Pflanzenfarben, z. B. Lackmus, Veilchensaft, Malven, Traubensaft, in rote Farbstoffe umgewandelt, und man bedient sich der Lösung dieser Farbstoffe und mit solchen Lösungen getränkter Papierstreifen (Lackmuspapier), um sich von der Gegenwart von freien Säuren in irgend einer Mischung zu überzeugen. Die meisten Säuren sind in Wasser leicht löslich. Teils sind die angeführten Eigenschaften sehr deutlich und stark ausgesprochen (starke Säuren), teils treten sie nur sehr schwach hervor (schwache Säuren).*) Starke Säuren sind z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, schwache Säuren Kohlensäure, Borsäure und andere. Je nachdem die Säuren ein, zwei oder mehr durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalten, nennt man sie einbasische, zweibasiche, mehrbasische Säuren. Die Salzsäure ist eine einbasische Säure. Alle Säuren enthalten Wasserstoff. Kohlenstoffdioxyd, Schwefeldioxyd sind demnach keine Säuren. Diese Anhydride, welche man früher Säuren (Kohlensäure, schweflige Säure) nannte, werden erst in Berührung mit Wasser durch Wasserstoffaufnahme zu Säuren. Die Säuren können sich in Verbindungen vertreten und zwar so, dass die stärkere Säure stets eine schwächere und eine beständige stets eine flüchtige aus Verbindungen verdrängt, welches Verhalten bei der Darstellung der Säuren eine grosse Rolle spielt. Durch ihre grosse Reaktionsfähigkeit gehören die Säuren zu den wichtigsten Körpern, womit man auf andere Körper, sei es durch Lösung,

*) Im gewöhnlichen Leben wird fälschlicherweise nicht nur das Saure, sondern auch das Salzige als Säure bezeichnet.

Umwandlung, Zerfall u. s. w einwirken kann; diese Körper leisten durch ihre grossen Arbeitswirkungen dem Menschen die grössten Dienste. Die rohe Salzsäure ist eine gelbliche, leicht flüssige Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoffgas abgiebt. Lezteres nimmt aus der Luft Wasser auf und verdichtet sich damit zu ausserordentlich kleinen Tröpfchen, die als sogenannter Nebel oder Rauch sichtbar sind. Die Salzsäure raucht an der Luft. Die Salzsäure des Handels enthält meist 29—30 % salzsaures Gas und zeigt ein specifisches Gewicht von 1,158—1,161 (19—20° Beaumé). Ein Kilo Salzsäure enthält gegen 235 l Chlorwasserstoff. Diese Säure ist meist verunreinigt mit Eisen, Schwefelsäure und arseniger Säure. Solche Säure, welche aus Schwefelsäure, die aus Schwefelkies hergestellt ist, dargestellt wurde, enthält per 100 Kilo oft 100 und mehr Gramm arsenige Säure. Salzsäure, zu deren Herstellung Schwefelsäure dient, die aus sicilianischem Schwefel gewonnen wurde, ist nahezu arsenfrei.

Eine arsenhaltige Salzsäure ist für viele gewerbliche Anwendungen, z. B. Beizen von Metallen, nicht geeignet. Eine schwefelsäurehaltige Salzsäure eignet sich nicht zur Entwicklung von Kohlendioxyd aus Marmor infolge der Bildung von schwer löslichem schwefelsaurem Kalk.

Für chemische Arbeiten wird die rohe Salzsäure von diesen Verunreinigungen gereinigt oder gleich eine reine Salzsäure aus reinem Kochsalz und reiner Schwefelsäure hergestellt. Absolut arsenfreie Salzsäure wird nach Zusatz von Eisenchlorür (zur Reduktion etwa vorhandener Arsensäure zu arseniger Säure) durch fraktionierte Destillation hergestellt. Die reine Salzsäure ist im Handel mit einem specifischen Gewicht von 1,19 mit 37,9 % Chlorwasserstoff und zu 1,124 specifischem Gewicht mit 25 % Chlorwasserstoff. Der Gehalt der Salzsäure wird am einfachsten durch Bestimmung des specifischen Gewichts derselben mittels des Aräometers festgestellt. Das specifische Gewicht einer Lösung, welche nur einen Körper enthält, lässt den Gehalt an dem betreffenden Körper ersehen. In der Praxis bedient man sich zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten des Aräometers (auch Densimeter, Volumeter, Senkwage genannt).

Es ist das ein Schwimmkörper mit einer Scala von gleich grossen Graden, der um so tiefer in eine Flüssigkeit einsinkt, je leichter dieselbe ist, und um so weniger einsinkt, je dichter die Flüssigkeit ist Man hat Aräometer für leichtere und solche für schwerere Flüssigkeiten als Wasser. Das Messen von Flüssigkeiten mit dem Aräometer muss immer bei einer Temperatur von 15—17,5° C. (Angabe auf dem jeweiligen Aräometer) geschen, da warme Flüssigkeiten dünner, kalte dichter erscheinen. Kalte Flüssigkeiten muss man erwärmen, warme abkühlen, ehe man das specifische Gewicht derselben bestimmen kann.

Das häufigst angewandte Aräometer ist das von Beaumé. In beistehender Tabelle ist das den Graden desselben entsprechende specifische Gewicht angegeben:*)

*) Beim Beaumé'schen Aräometer ist der Nullpunkt im reinen Wasser bei 15° C., der Punkt 66 in Schwefelsäure von 1.842 specifischem

Tabelle zur Reduktion der Beaumé'schen Aräometergrade auf das specifische Gewicht.

12,5° R. = 15,55° C.

Für Flüssigkeiten, welche schwerer sind als Wasser.

Gr.	Spec. Gew.	Gr.	Spec. Gew.	Gr.	Spec. Gew.	Gr.	Spec. Gew.	Gr.	Spec. Gew.
0	1.0000	16	1.1239	32	1.2828	48	1.4941	63	1.7669
1	0069	17	1326	33	2943	49	5097	64	7888
2	0139	18	1415	34	3059	50	5255	65	8111
3	0211	19	1506	35	3177	51	5417	66	8340
4	0283	20	1598	36	3298	52	5583	67	8574
5	0356	21	1691	37	3421	53	5752	68	8815
6	0431	22	1786	38	3546	54	5925	69	9062
7	0506	23	1883	39	3674	55	6101	70	9316
8	0583	24	1981	40	3804	56	6282	71	9577
9	0661	25	2080	41	3937	57	6467	72	9844
10	0740	26	2182	42	4072	58	6656	73	2.0119
11	0820	27	2285	43	4210	59	6849	74	0402
12	0901	28	2390	44	4350	60	7047	75	0693
13	0983	29	2497	45	4493	61	7250	76	0992
14	1067	30	2605	46	4640	62	7457	77	1301
15	1152	31	2716	47	4789				

Für Flüssigkeiten, welche leichter sind als Wasser.

Gr.	Spec. Gew.	Gr.	Spec. Gew.	Gr.	Spec. Gew.	Gr.	Spec. Gew.	Gr.	Spec. Gew.
10	1.0000	21	0.9295	32	0.8683	43	0.8147	53	0.7714
11	0.9931	22	9236	33	8631	44	8102	54	7674
12	9864	23	9177	34	8580	45	8057	55	7633
13	9797	24	9120	35	8530	46	8013	56	7593
14	9731	25	9063	36	8480	47	7969	57	7554
15	9666	26	9077	37	8431	48	7925	58	7515
16	9603	27	8951	38	8382	49	7882	59	7476
17	9539	28	8896	39	8334	50	7839	60	7438
18	9477	29	8842	40	8287	51	7797	61	7399
19	9416	30	8788	41	8239	52	7756	62	7362
20	9355	31	8735	42	8193				

Für genauere Bestimmungen des specifischen Gewichts dient das Piknometer oder die Westphal'sche Wage. Am genauesten wird der Gehalt der Salzsäure durch analytische Bestimmung ermittelt. Nachstehende Tabelle zeigt das specifische Gewicht der Salzsäure verschiedener Konzentration und den prozentischen Gehalt derselben an salzsaurem Gase bei 15° C. Bei einer Temperaturdifferenz von je einem Grade vermehrt oder vermindert sich das specifische Gewicht einer Salzsäure von 28—35 % um 0,0005, von 20—27 % um 0,0004, von 13—19 % um 0,0003. Annähernd erhält man durch Multiplikation der Decimalen des specifischen Gewichtes mit 2, die Prozente an salzsaurem Gase.

Gewicht bestimmt. Der Zwischenraum ist in 66 gleiche Teile eingeteilt. Die Aräometer sind zweckmässig mit Thermometer versehen.

Salzsäure-Gehalts-Tabelle. (Kolb.)

Grade nach Beaumé's Aräometer bei 15° C.	Spec. Gewicht bei 15° C.	100 Teile enthalten bei 15° C. Chlorwasserstoff	Grade nach Beaumé's Aräometer bei 15° C.	Spec. Gewicht bei 15° C.	100 Teile enthalten bei 15° C. Chlorwasserstoff
0	1,000	0,1	17	1,134	26,6
1	1,007	1,5	18	1,143	28,4
2	1,014	2,9	19	1,152	30,2
3	1,022	4,5	19,5	1,157	31,2
4	1,029	5,8	20	1,161	32,0
5	1,036	7,3	20,5	1,166	33,0
6	1,044	8,9	21	1,171	33,9
7	1,052	10,4	21,5	1,175	34,7
8	1,060	12,0	22	1,180	35,7
9	1,067	13,4	22,5	1,185	36,8
10	1,075	15,0	23	1,190	37,9
11	1,083	16,5	23,5	1,195	39,0
12	1,091	18,1	24	1,199	39,8
13	1,100	19,9	24,5	1,205	41,2
14	1,108	21,5	25	1,210	42,4
15	1,116	23,1	25,5	1,212	42,9
16	1,125	24,8			

Die Salzsäure mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, wobei eine relativ geringe Wärme-Entwicklung statthat. Man kann also durch Mischen einer stärkeren Säure mit Wasser eine Säure von beliebiger Stärke herstellen. Die zum Verdünnen nötige Menge Wasser kann man ohne weiteres mit Hilfe obiger Tabellen berechnen.

Z. B. man bedarf 1 Kilo Salzsäure von specifischem Gewicht 1,125, hat aber nur eine solche vom specifischen Gewicht 1,152 zur Verfügung. Nach obiger Tabelle hat die Säure von 1,152 specifischem Gewicht einen Gehalt von 30,2 %, die vom specifischen Gewicht 1,125 einen Gehalt von 24,8 %. Eine einfache Rechnung (30,2:100 = 24,8:x; x = 82,1) besagt, dass in 82,1 Teilen der stärkeren Säure von 1,152 specifischem Gewicht 24,8 Teile Chlorwasser enthalten sind. Man hat demnach lediglich 821 g der stärkeren Säure mit 179 g Wasser zu mischen, um 1 Kilo Salzsäure von gewünschter Stärke zu erhalten.

Auf Kleidungsstücke gebracht, wirkt die Salzsäure zwar nicht so zerstörend wie die Schwefelsäure, doch wird das Gewebe der Stoffe brüchig und mürbe. Auf Tuch entstehen meist durch Salzsäure rote Flecken, welche jedoch durch Betupfen mit Salmiakgeist (Neutralisieren) sich leicht entfernen und unschädlich machen lassen. Es bildet sich hierbei ein neutrales Salz, Chlorammonium oder Salmiak. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man neben Salzsäure Ammoniak entwickelt, wenn man der Salzsäure einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab nähert.

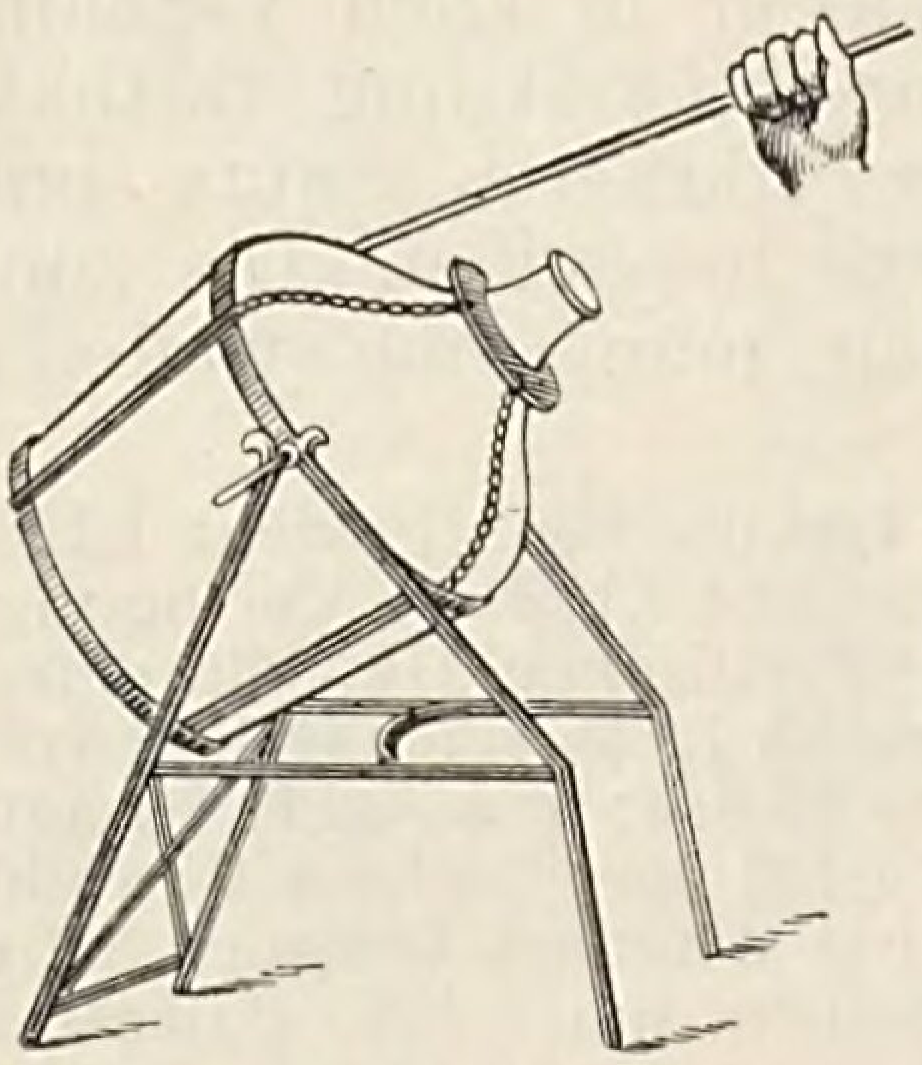
Der weisse Beschlag, welcher sich an den Mündungen der Salzsäure enthaltenden Flaschen bildet, ist ebenfalls Salmiak, herstammend von dem Ammoniakgehalte der Luft.

Salzsäure ist nicht brennbar, unterhält das Brennen anderer Körper nicht, ist daher nicht feuergefährlich. In der

Kälte des Winters gefriert die Säure nicht, denn der Gefrierpunkt liegt unter — 40° C. Erst hier erstarrt sie zu einer butterartigen Masse. Beim Erwärmen verliert starke Salzsäure salzsaures Gas und wird deshalb beim Kochen schwächer. Erhitzt man z. B. 40prozentige Salzsäure, so entweicht salzsaures Gas, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 110° C. steigt. Dann destilliert eine Salzsäure mit 20 % Chlorwasserstoffgas ($ClH + 8 H_2O$). Umgekehrt destilliert beim Erhitzen einer schwachen Salzsäure zuerst Wasser, bis die Säure obige Konzentration erreicht hat. Eine Säure mit 20 % Chlorwasserstoff (spec. Gew. 1,1) raucht nicht mehr an der Luft. Das Rauchen der Salzsäure an der Luft zeigt an, dass eine starke, mindestens über 20prozentige Lösung von Chlorwasserstoff vorliegt. Die Salzsäure kommt im Handel in Glasballons mit ca. 60 kg Inhalt vor.

Zur Handhabung dieser sehr schweren Säureballons hat man besondere Ballonhalter, Fig. 25. Um beim Eindringen der Luft, bei zu schnellem Neigen des Ballons ein Ausspritzen der Säure zu vermeiden, wird ein diesbezügliches Ventil angebracht, wodurch diese Gefahr vermieden wird.

Die meisten Metalle und deren Oxyde, z. B. Aluminium, Eisen, Zink, Zinn, schwieriger Kadmium, Nickel, Mangan werden von der Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff zu Chloriden bezw. Chlorüren gelöst. Die Salzsäure dient daher zum Blankmachen von mit Oxyden bedeckten Metallflächen, zur Herstellung von Metallsalzen (Zinkchlorid, Eisenchlorid, Zinnsalz), zur Wasserstoffentwicklung, zur Schwefelwasserstoffentwicklung aus Schwefelmetallen, zur Herstellung von Kohlensäure, von Chlorammonium. Salzsäure ist ferner ein Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Körper, z. B. Kalksalze, daher angewandt zum Reinigen der Tierkohle von Kalksalzen, zur Leimbereitung aus Knochen, zur Reinigung von Wasserleitungsröhren, Töpfen, Wasserflaschen, Entfernung von Kesselstein, von Mauerwerk, z. B. Ziegelrohbau, zu welch letzterem Zweck sie, mit Wasser verdünnt, (2:1) angewandt wird. Salzsäure dient ferner beim Löten zur Entfernung der Oxydschichten, ausserdem zur Herstellung von Chlor und vielen anderen Operationen in der chemischen Industrie. 5 Teile Salzsäure mit 8 Teilen Glaubersalz gemischt, geben eine Kältemischung (Temperaturerniedrigung von 10° C. auf — 17° C.).



(Fig. 25.)

Weiteres dient die Salzsäure zum karbonisieren (Entkletten) der Wolle, zum Zersetzen der Kalkseifen, die sich beim Bleichen der mit Fett- und Harzkörpern beladenen Baumwollengewebe gebildet haben, zum Aufschliessen der

Thomasschlacke behufs Verwertung der Phosphorsäure, zur Wiedergewinnung von Schwefel aus den Rückständen der Sodafabrikation. Verdünnte Salzsäure wird angewandt zur Entfernung von Rostflecken aus der Wäsche. Hierbei muss nach Entfernung des Fleckens die anhaftende Salzsäure vollständig mit reinem Wasser entfernt werden, da bei längerer Einwirkung die Säure nachteilig auf die Gewebe einwirkt. Auch auf organische Körper wirkt die Salzsäure langsam zersetzend ein, weshalb die Säure selbst vor Berührung mit organischen Körpern, Kork, Stroh u. s. w. zu schützen ist. Unter Einwirkung des Lichtes wird die Salzsäure langsam unter Bildung von freiem Chlor zersetzt, weshalb dieselbe im Dunkel aufbewahrt werden soll. Freie Salzsäure ist flüchtig, rötet blaues Lackmuspapier und bläut Kongopapier. Mit salpetersaurem Silber entsteht ein weisser, am Lichte violett werdender Niederschlag*) von Chlorsilber, der sich nicht in Salpetersäure, wohl aber in Ammoniak und Cyankalium löst. Freie Salzsäure bildet, wenn man ihr einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab nähert, Nebel (Salmiakdämpfe).

Mit Braunstein entwickelt Salzsäure Chlor. Reine Salzsäure darf ausser salzsaurem Gase und Wasser keine anderen Körper enthalten, muss daher vollständig flüchtig sein. Mit 5 Teilen Wasser verdünnt, darf sich durch Schwefelwasserstoffgas weder eine Färbung noch eine Trübung zeigen (Abwesenheit von Arsen und anderen Metallen), mit Chlorbaryum darf keine Trübung entstehen (Abwesenheit von Schwefelsäure), mit Ferrocyankalium darf keine blaue Farbe entstehen (Abwesenheit von Eisen). Die Chloride der Nichtmetalle sind meist flüchtige, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeiten. Die Metallchloride sind mit Ausnahme von Bleichlorid, Silberchlorid, Quecksilberchlorür, Kupferchlorür, Goldchlorür, Platinchlorür, Chromchlorid in Wasser leicht lösliche Verbindungen. Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickeln dieselben Salzsäure.

*) Die Ausscheidung von in Flüssigkeiten sich bildenden festen und löslichen Körpern nennt man eine Fällung, den Körper selbst Niederschlag. Bleibt bei geringen Mengen des betreffenden Körpers derselben in der Flüssigkeit fein suspendirt, ohne gefällt zu werden, so entsteht eine Trübung, bei ganz geringer Menge eine Opalescenz. Durch Bildung solcher unlöslicher Verbindungen, welche in geeigneter Weise zur Wägung kommen, kann das Mengenverhältnis des in einer Flüssigkeit vorhandenen, mit einem anderen Körper einen Niederschlag bildenden Stoffes bestimmt werden. Die Vorgangseigenschaften der Körper, wenn man dieselben unter besondere Bedingungen bringt, nennt man Reaktionen. Chemische Trennungen bestehen darin, dass man die zu trennenden Körper durch chemische Einwirkungen in solche Verbindungen überführt, in denen sie verschiedene Eigenschaften zeigen, daher trennbar sind (Niederschläge). Die weitere Trennung wird meist durch Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages bewirkt.

Bromwasserstoff. — Bromwasserstoffsäure.

Acidum hydrobromicum. — BrH.

Molekulargewicht: BrH = 81.

Diese dem Chlorwasserstoff analoge Verbindung wird hergestellt durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Wasser, indem man auf feuchten Phosphor Brom tropfen lässt. $P + 3Br = PBr_3$. — $PBr_3 + 3 H_2O = 3 HBr + H_3PO_3$.

Weiters durch Destillation einer Mischung von Bromkalium und Phosphorsäure (Schwefelsäure ist nicht anwendbar, weil dieselbe den Bromwasserstoff zersetzt), Erhitzen von Brom mit Anthracen u. s. w. Sehr bequem stellt man Bromwasserstoff her, indem man zu einem Gemisch von 100 g Benzol und 5 g wasserfreiem Eisenbromür (wirkt als Bromüberträger) langsam 135 ccm Brom tropfen lässt.

Das Gas wird durch Leiten durch eine, feuchten Phosphor oder Anthracen enthaltende Glasröhre von mitgerissenem Brom befreit. Die Eigenschaften des Bromwasserstoffes sind ganz denen des Chlorwasserstoffes ähnlich, nur ist derselbe weniger beständig. Die gesättigte wässerige Lösung, die Bromwasserstoffsäure, enthält 49,8 % Bromwasserstoff; specifisches Gewicht 1,515. Bei 125° C. destilliert eine Säure von 46,8 % Bromwasserstoff, specifisches Gewicht 1,47 ($BrH + 5 H_2O$). Die Bromwasserstoffsäure wird am Lichte unter Bromausscheidung allmählich zersetzt. Verwendung findet dieselbe hauptsächlich zur Darstellung von Bromsalzen, ausserdem in der organischen Chemie zu Synthesen.

Die Bromide sind im allgemeinen den Chloriden sehr ähnlich. Die löslichen Bromide geben mit Silbernitrat einen schwach gelblichen Niederschlag von Bromsilber, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Cyankalium, schwer löslich in Ammoniak (Unterschied von Chlorsilber). Chlor scheidet aus Bromiden Brom aus, das beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff in diesen übergeht und denselben braun färbt. Eisenoxydsalze scheiden in neutraler Lösung aus Bromsalzen kein Brom ab (Unterschied von Jod), wohl aber bei Anwesenheit oxydierender Körper, z. B. Kaliumpermanganat. Konzentrierte Schwefelsäure scheidet aus konzentrierten Lösungen der Bromverbindungen Brom aus, da die Schwefelsäure den zuerst sich bildenden Bromwasserstoff zersetzt. Salpetrige Säure scheidet aus Bromiden kein Brom ab (Unterschied von Jod).

Jodwasserstoff. — Jodwasserstoffsäure.

Acidum hydrojodicum. — HJ.

Molekulargewicht: HJ = 128.

Jodwasserstoffsäure verhält sich ganz ähnlich dem Bromwasserstoff, nur ist sie weniger beständig; sie wird hergestellt durch Einwirkung von Jod auf Phosphor und Wasser oder durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch Jod. $H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$. Die gesättigte wässerige Lösung, Jodwasserstoffsäure, besitzt ein specifisches Gewicht von 1,99. Bei 127° C. destilliert eine Säure mit 57,7 % Jodwasserstoffgehalt, specifisches Gewicht 1,66. Aus Jodwasserstoffsäure scheidet der Sauerstoff der Luft schon Jod ab, wodurch sie sich zuerst gelb, später dunkelbraun färbt, indem das ausgeschiedene Jod im Jodwasserstoff löslich ist. Anwendung findet Jodwasserstoff zur Herstellung von Jodsalzen, in der organischen Chemie zu Synthesen. Die löslichen Jodverbindungen, Jodide, geben mit Silbernitrat einen hellgelben Niederschlag von Jodsilber, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Cyankalium, fast unlöslich in Ammoniak (Unterschied von Chlorsilber und Bromsilber). Chlor, salpetrige Säure, Eisenoxydsalze, z. B. Eisenchlorid, Eisenalaun, Kupfersalze scheiden aus löslichen Jodsalzen Jod aus, das beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff in letzteren übergeht und denselben violett färbt. Chlor im Überschusse löst das Jod zu einer farblosen Verbindung, Chlorjod. Konzentrierte Schwefelsäure scheidet aus Jodiden Jod aus. Palladiumchlorür erzeugt in löslichen Jodiden einen schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür (PdJ_2). (Unterschied von Chlor und Brom). Jodmetalle sind den Chlormetallen sehr ähnlich. Die unlöslichen Verbindungen sind meistens schön gefärbt, z. B. Jodblei, Jodquecksilber.

Fluorwasserstoff. — Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure).

Acidum hydrofluoricum. — HFl.

Molekulargewicht: HFl = 20.

Der Fluorwasserstoff ist von den halogenen Wasserstoffverbindungen am beständigsten und energischesten. Fluorwasserstoff wird erhalten durch Erhitzen von Flussspatpulver (Fluorcalcium) mit konzentrierter Schwefelsäure (im grossen in gusseisernen Gefässen), Abkühlen des entweichenden Fluor-

wasserstoffes in Eis (wasserfreie Säure) oder Leiten des entwickelten Fluorwasserstoffgases in Wasser. $CaFl_2 + SO_4H_2 = CaSO_4 + 2\,HFl$. Da Fluorwasserstoff alle Körper mit Ausnahme von Gold, Blei, Platin, Kautschuk stark angreift, so kann das Entwickeln und Auffangen nur in Gefässen aus solchen Metallen geschehen. Die gesättigte wässerige Lösung von Fluorwasserstoff, die Fluorwasserstoffsäure, ist eine sehr ätzende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Sie wird in Gefässen aus Blei oder Guttapercha aufbewahrt. Die Säure des Handels hat ca. 40—60 % Fluorwasserstoff. Bei 120° C. destilliert eine Fluorwasserstoffsäurelösung mit 35,3 % Fluorwasserstoff, specifisches Gewicht 1,15. Solche Säure kann auch in Holz- und Ceresinflaschen versandt werden. Fluorwasserstoff ist viel giftiger und ätzender als die anderen halogenen Wasserstoffverbindungen. Man hat sich besonders vor dem Einatmen der Dämpfe dieser Säuren zu hüten. Auf die Haut gebracht, zeigt Fluorwasserstoff sehr schmerzhafte Entzündungen; man muss daher in diesem Falle die Säure so schnell als möglich durch Abwaschen in viel Wasser entfernen und die noch auf der Haut haftende Säure durch Behandeln mit Natriumbikarbonat neutralisieren. Fluorwasserstoff bildet mit Kieselsäure flüchtiges Siliciumfluorid ($SiFl_4$). Daher greift die Fluorwasserstoffsäure unter Bildung dieser flüchtigen Verbindung alle kieselsauren Verbindungen stark an, weshalb dieselbe vorzugsweise zum Aufschliessen von kieselsauren Verbindungen (Silikaten) in der analytischen Chemie, ausserdem in grosser Menge in der Technik zum Glasätzen angewendet wird. Gasförmige Fluorwasserstoffsäure giebt dabei matte, flüssige Säure durchsichtige Ätzungen. $SiO_2 + 4\,HFl = SiFl_4 + 2\,H_2O$.

Zum Glasätzen*) wird das Glas zuerst mit einem Deckgrunde (Lösung von 6 Teilen Mastix, 1 Teil Asphalt, 1 Teil Wachs in Terpentinöl) überzogen, die Zeichnung einradiert, hierauf die mit einem Wachsrande umgebene Glastafel mit Fluorwasserstoffsäure (durchsichtige, blanke, tiefe Ätzungen)**) oder einem Gemische von Flussspatpulver und konzentrierter Schwefelsäure (1:4) (matte Ätzungen) übergossen. Je verdünnter die Säure, desto durchsichtiger die Ätzung. Zum matt Ätzen bedient man sich auch einer Lösung von Fluorammonium (Tinte zum Zeichnen auf Glas), 30 g Fluorammonium, 15 g Wasser, 6 g konzentrirte Schwefelsäure, 6 g Fluorwasserstoffsäure, 1—2 g Gummilösung.

Für Mattätzungen (helles Matt) dient auch unter anderem eine Mischung von 250 g Fluorkalium, 500 g Wasser, 40 g schwefelsaurem Kalium, welche mit einer Lösung von 60 g Salzsäure in 500 g Wasser gemischt wird, oder eine Mischung von 30 g 50prozentiger Fluorwasserstoffsäure, 17 g essigsaurem Natrium, 9 g calcinierter Soda.***)

*) Beim Glasätzen muss die Glasfläche vollständig rein von Fett und dergleichen sein, was man am besten durch vorhergehendes Waschen mit verdünnter Natronlauge erreicht

**) Blank tief Ätzen: 1 Teil konzentrierte Flusssäure, 4—6 Teile Wasser. Höhe der Säureschicht 2—3 cm. Ätzdauer 1—2 Stunden. Rauhätzen: 1 Teil konzentrierte Flusssäure und $^1/_2$—2 Teile Wasser.

***) Weisses Matt: 500 g Wasser, 500 g Fluorammonium (sogenanntes Mattsalz), 50 g schwefelsaures Ammonium, 100 g konzentrierte Schwefel-

Die Mattätzung wird hervorgebracht durch Einlagerung unlöslicher Kieselfluorverbindungen, z. B. Kieselfluornatrium, in die Ätzflächen. Die Zusammensetzung des Glases übt auf die Ätzung einen grossen Einfluss aus. Beim Arbeiten mit Fluorwasserstoffsäure bedient man sich zum Schutze der Haut Handschuhe oder Fingerlinge aus Kautschuk. Die Glasätzerei bildet einen bedeutenden und ausgedehnten Industriezweig. Ausserdem wird die Fluorwasserstoffsäure als Antiseptikum benützt, indem sie die Entwicklung der Spaltpilze, welche die Buttersäure- und Milchsäuregährungen in Gährungsflüssigkeiten bewirken, hemmt, somit als Zusatz zur Maische bei der Alkoholgährung (Branntweinfabrikation) benützt (sogenanntes Flusssäureverfahren nach Effront).

Auf 1 hl Maische kommen ca. 6 g 30prozentiger Flusssäure. Grosse Mengen Flussäure dienen zur Herstellung von Fluornatrium zum Zwecke der Aluminiumherstellung.

Die Fluorwasserstoffsäure ist besonders charakterisiert durch die Einwirkung auf Silikate und dadurch, dass sie, abweichend von den anderen Halogenwasserstoffsäuren mit Calcium und Baryumsalzen in Wasser unlösliche Verbindungen giebt, während ihr Silbersalz löslich ist. Die Fluormetalle mit alkalischer Basis sind löslich, diejenigen mit erdalkalischer Basis dagegen unlöslich.

Zur Prüfung auf Fluor wird die fein gepulverte Verbindung in einem Blei- oder Platingefässe mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt, hierauf mit einer, mit Wachs überzogenen und gravierten Glasplatte bedeckt. Man erwärmt schwach und erkennt nach einiger Zeit nach vorheriger Entfernung des Wachsgrundes, die vorhandene Fluorwasserstoffsäure an ihrer Ätzwirkung. Die Verunreinigungen der Handelsware bestehen hauptsächlich aus Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Wertbestimmung bezw. Gehaltsbestimmung geschieht durch Titration in Platingefässen.

Wie bei den Halogenen, so schwächt sich auch bei den Halogenwasserstoffen mit Zunahme der Gasdichte oder des Molekulargewichtes der chemische Charakter ab. Bei allen vereinigt sich 1 Volumen Halogen mit 1 Volumen Wasserstoff zu 2 Volumen Halogenwasserstoff.

Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Die Halogene (mit Ausnahme des Fluors) verbinden sich mit Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen. Lässt man Chlorgas über präcipitiertes Quecksilberoxyd streichen, so erhält man ein braungelbes Gas, das Chlormonoxyd, Cl_2O, das bei Abkühlung zu einer Flüssigkeit verdichtbar ist. $HgO + 2\,Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$. Dieses Chlormonoxyd bildet mit Wasser ein Hydrat, die unterchlorige Säure (Acidum hypochloro-

säure, 5—10—100 g konzentrierte Flusssäure. Solche Mischungen werden in Bleigefässen, eventuell auch in ausgehöhlten Paraffinwürfeln oder mit Paraffin ausgegossenen Holzgefässen vorgenommen.

sum). $Cl_2O + H_2O = 2\,ClOH$. Dieselbe ist nur in wässeriger Lösung bekannt und ist eine sehr schwache Säure. Man erhält sie durch Einleiten von Chlor in mit Wasser aufgeschwemmtes Quecksilberoxyd. $H_2O + HgO + 2\,Cl_2 = 2\,ClOH + HgCl_2$. Unterchlorige Säure bildet sich auch beim Einleiten von Chlor in Kalkhydrat, Kalium- unh Natriumkarbonat in Form der entsprechenden Salze, so unterchlorigsaures Calcium, Kalium u. s. w. Hierbei bildet sich z. B. bei Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat ausser dem unterchlorigsauren Calcium noch Chlorcalcium und Wasser, welche neben unzersetztem Kalkhydrat zusammen den Chlorkalk bilden. $2\,Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$. Derselbe ist die wichtigste der Chlorsauerstoffverbindungen. Er bildet das am meisten angewandte Bleichmittel, den wirksamsten Chlorträger. Bei der Behandlung mit Säuren entwickelt er Chlor (s. bei Chlorkalk). Die unterchlorigsauren Salze heissen Hypochlorite. Die Sauerstoffverbindungen des Chlors zeichnen sich durch grosse Unbeständigkeit aus, indem leicht ein Zerfall derselben eintritt. So ist das Chlormonoxyd eine Verbindung, welche durch Erhitzen, durch den elektrischen Funken, oder durch eine Flamme unter Detonation in Chlor und Sauerstoff zerfällt. Ebenso explodiert es bei Berührung mit Schwefel, Phosphor und organischen Körpern. Die unterchlorige Säure wirkt als Bleich- und Oxydationsmittel bei Ausschluss einer Säure durch ihren Sauerstoffgehalt. $ClOH = ClH + O$. Bei Gegenwart von Säuren entwickelt sie Chlor. $ClOH + HCl = H_2O + Cl_2$. Die oxydierende oder bleichende Kraft der unterchlorigen Säure ist doppelt so gross als von freiem Chlor; denn: $Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O$. — $2\,ClOH = 2\,HCl + O_2$. Leitet man Chlor durch Natrium- oder Kaliumkarbonat, so erhält man Lösungen von unterchlorigsaurem Natrium resp. Kalium neben Chlornatrium bezw. Chlorkalium. Diese Lösungen besitzen grosse bleichende Kraft. Sie sind als Eau de Javelle im 'Handel als Bleich- und Fleckenentfernungsmittel, z. B. Obstflecken, Weinflecken; Eau de Javelle, welches auch durch Umsetzen von Chlorkalklösung mit Sodalösung erhalten wird, muss stets zur Entfernung von Flecken aus der Wäsche sehr verdünnt angewendet werden, da dasselbe im konzentrierten Zustande die Gewebe stark zerstört. Ebenso muss nach der Entfernung des Fleckens mit verdünnter Javelle'scher Lauge das betreffende Gewebe sehr gut mit Wasser aus gewaschen werden. Die unter chlorigsauren Salze (Chlorkalk, Eau de Javelle) entwickeln schon Chlor durch schwache Säuren, Essigsäure, Kohlensäure; sie werden deshalb beim Stehen an der Luft allmählich unter Chlorentwicklung zersetzt. Deshalb haben die unterchlorigsauren Salze stets einen Geruch nach Chlor. Die unterchlorigsauren Salze entwickeln mit Schwefelsäure Chlor und entfärben in neutraler oder alkalischer Lösung Indigolösung sofort. Das Chlortrioxyd, Cl_2O_3, und das Hydrat desselben, die chlorige Säure ($Cl_2O_3 + H_2O = 2\,ClO_2H$), acidum chlorosum, sind im

freien Zustande nicht bekannt. Ihre Salze entstehen bei der Umsetzung von Chlordioxyd mit Alkalien. Chlordioxyd ClO_2, oder Chlortetroxyd (Chlorperoxyd), Cl_2O_4, sogenannte Unterchlorsäure, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kali in der Kälte. Diese Verbindung ist sehr explosiv, die explosivste aller Chlorsauerstoffverbindungen. Beim Zerfalle derselben verbinden sich dann einerseits die Chlor-, andererseits die Sauerstoffatome zu Molekülen unter grosser Wärme-Entwicklung. $2\,ClO_2 = Cl_2 + 2\,O_2$. Die Chlorsäure, ClO_3K (acidum chloricum), bildet sich beim Eindampfen der unterchlorigen Säure, beim Einleiten von Chlor in heisse Kaliumhydroxyd- oder heisse Kaliumkarbonatlösung neben Chlorkalium in Form ihres Kaliumsalzes. $3\,HClO = 2\,HCl + HClO_3$; $3\,Cl_2 + 6\,KOH = 5\,KCl + KClO_3 + 3\,H_2O$. Als schwerlösliches Salz scheidet sich das chlorsaure Kali aus, während das Chlorkalium in Lösung bleibt. Die reine Chlorsäure, nur in wässeriger Lösung bekannt, wird durch Zersetzung von chlorsaurem Baryt mit Schwefelsäure erhalten. Die Chlorsäure und deren Salze (Chlorate) sind sehr explosiv. Die chlorsauren Salze entwickeln beim Erhitzen in einer Glasröhre Sauerstoffgas, auf glühende Kohlen gestreut, verpuffen sie; mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, geben sie ein gelbes, beim Erwärmen explodierendes Gas (Chlortetroxyd). Indigolösung wird erst beim Zusatze von Säuren entfärbt. Infolge des leichten Zerfalles der chlorsauren Salze bei Gegenwart brennbarer Körper dürfen dieselben niemals mit brennbaren Körpern, z. B. Kohle, Schwefel u. s. w. zusammengerieben werden, da sonst Explosionen von ungeheurer Gewalt entstehen. Es ist diese Vorsicht stets bei Herstellung von Zündkörpern mittels derselben im Auge zu behalten (s. auch bei Kaliumchlorat). Mit Salzsäure wird die Chlorsäure und deren Salze unter Entwicklung von Chlor zersetzt. $KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H_2O + 6\,Cl$. Diese Reaktion findet Anwendung zum Oxydieren von organischen Körpern. Die chlorsauren Salze (Chlorate) sind in Wasser löslich. In den Löungen chlorsaurer Salze erzeugt Silberlösung keine Fällung (Unterschied von den Chloriden); schweflige Säure und Zinkstaub reduzieren zu Chlorid. Die Chlorsäure findet insbesondere in Form ihrer Salze, besonders als Kaliumchlorat, Natriumchlorat, Baryumchlorat ausgedehnte Anwendung als Arzneimittel, in der Feuerwerkerei, zur Zündhölzerfabrikation, zur Oxydation in der Chemie u. s. w. Die Überchlorsäure, acidum hyper- oder perchloricum, ClO_4H, ist die beständigste der Chlorsauerstoffverbindungen. Man stellt sie her durch Destillation einer Mischung von 50 g überchlorsaurem Kalium, 20 g Wasser und 100 g Schwefelsäure. Die reine Überchlorsäure ist eine farblose, rauchende, ätzende dicke Flüssigkeit, 1,78 specifisches Gewicht. Sie erstarrt in der Kälte und siedet bei 110° C.

Beim Aufbewahren erleidet sie unter heftiger Explosion eine Selbstzersetzung. Ihre wässerige Lösung ist beständig. Mit Wasser bildet sie Hydrate. Ihre Salze (Hyper- oder

Perchlorate) bilden sich beim Erhitzen der chlorsauren Salze. $2 ClO_3K = ClO_4K + KCl + O_2$ (s. bei Sauerstoff). Mit Phosphor, Schwefel, organischen Substanzen explodiert die Überchlorsäure. Die überchlorsauren Salze sind im Wasser schwer löslich, auf glühenden Kohlen verpuffen sie. Mit Schwefelsäure und Salzsäure geben sie kein Chlor. Die Überchlorsäure wirkt nicht bleichend, schweflige Säure und Zinkstaub reduzieren nicht. Silberlösung giebt keine Reaktion. Beim Erhitzen entwickeln sie Sauerstoff. Überchlorsäure erzeugt in einer Chlorkaliumlösung einen dichten krystallinischen Niederschlag von überchlorsaurem Kalium. Brom und Jod bilden ähnliche Sauerstoffverbindungen, nämlich die unterbromige Säure, BrOH (acidum hypobromosum) Bromsäure (50prozentige Lösung), BrO_3H (acidum bromicum), Überbromsäure, BrO_4H (acidum hyper- oder perbromicum). Diese Säuren bilden die entsprechenden Salze, Hypobromate, Bromate, Perbromate. Die Salze der Bromsäure entstehen analog denen der Chlorsäure bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung von Alkalien, neben Bromkalien.

Die bromsauren Salze entwickeln beim Erhitzen in der Glasröhre Sauerstoff, auf glühenden Kohlen verpuffen sie. Die Bromsäure entsteht auch bei der Einwirkung von Brom auf Chlorsäure. Die bromsauren Salze geben mit Schwefelsäure Brom und Sauerstoff ohne Explosion (Unterschied von Chlorsäure). Das Jod bildet die Jodsäure, JdO_3H (acidum jodicum), deren Anhydrid, das Jodpentoxyd, J_2O_5, die Überjodsäure, JdO_4H (acidum hyperjodicum oder perjodicum) und deren Anhydrid, das Jodheptoxyd, J_2O_7. Diese Säuren sind feste Körper; deren Salze heissen Jodate, Hyperjodate. Jodpentoxyd wird erhalten durch Erhitzen von 30 g Jod, 150 g konzentrierte Salpetersäure; nach eingetretener Lösung erhält man die Verbindung beim Eindampfen zur Trockene in weissen Krystallen. Die jodsauren Salze entwickeln beim Erhitzen der in Glasröhre Sauerstoff, auf glühende Kohlen verpuffen sie. Die jodsauren Salze geben mit konzentrierter Schwefelsäure Jodsäure. Erst bei Zugabe von Reduktionsmetall, z. B. Eisenvitriol, wird Jod frei. (Unterschied von Chlor- und Bromsäure).

Es ist bemerkenswert, dass in den Verbindungen der Halogene mit Sauerstoff gerade ein umgekehrtes Affinitätsverhältnis herrscht als bei den Halogenwasserstoffverbindungen. Bei den Halogensauerstoffverbindungen nimmt die Affinität zum Sauerstoffe mit steigendem Atomgewicht zu, z. B. sind die Jodsauerstoffverbindungen die beständigsten, während umgekehrt die Jodwasserstoffsäure die unbeständigste ist. Die sauerstoffreichsten Halogenverbindungen sind die beständigsten. Während in den Halogenwasserstoffverbindungen Jod durch Brom, Brom durch Chlor ausgetrieben wird, wird umgekehrt bei den Halogensauerstoffverbindungen Chlor durch Brom, Brom durch Jod ausgeschieden.

Schwefel.*)

Sulfur. — S.

Atomgewicht: $S = 32$. — Molekulargewicht: $S_2 = 64$ (über 1000° C.).

Der Schwefel, welcher seit den ältesten Zeiten bekannt ist, findet sich in der Natur in sehr grosser Menge teils im freien Zustande, teils mit anderen Elementen verbunden. Frei oder gediegen findet er sich meist in vulkanischen Gegenden, im Flötzgebirge in Form von ausgebildeten Krystallen oder krystallinischen Massen, mit mehr oder weniger erdigen Bestandteilen durchsetzt im Kalkgestein, Gips, besonders in Italien (Sicilien), Polen, Kroatien, Amerika. In Verbindung mit den Metallen kommt er in den sogenannten Kiesen (Eisenkies, Pyrit, FeS_2), Glanzen (Bleiglanz, PbS), in den Blenden (Zinkblende, ZnS), ausserdem mit Sauerstoff und alkalischen Erdmetallen verbunden als Gips (schwefelsaurer Kalk), Schwerspath (schwefelsaurer Baryt), Cölestin (schwefelsaurer Strontian) in grossen Lagern vor. In geringer Menge findet er sich mit Wasserstoff verbunden als Schwefelwasserstoff in vielen Mineralquellen. Der Schwefel bildet einen, wenn auch der Menge nach gegen die anderen Bestandteile sehr zurücktretenden Teil der wichtigsten Bestandteile des Tier- und Pflanzenkörpers, nämlich der Eiweissstoffe, ausserdem verschiedener ätherischer Öle (Senföl), Gallenstoffe. Auch in Form von Sulfaten ist er in diesen Organismen vorhanden. Aller Schwefel dieser organischen Verbindungen wird von den Pflanzen in Form schwefelsaurer Verbindungen (Gips u. dgl.) aufgenommen und daraus der Schwefel zum Aufbau der Eiweisskörper des Protoplasmas ihrer Zellen entnommen.

In einem menschlichen Körper von ca. 70 kg Gewicht sind gegen 100 g Schwefel in den verschiedensten Verbindungen enthalten. In den ca. 1438 Millionen Erdbewohnern sind ca. 148 Millionen kg Schwefel vorhanden. In der täglichen Nahrung nehmen wir in den verschiedensten Verbindungen ca. 3,2 g Schwefel auf.

Darstellung des Schwefels.

Der gediegene Schwefel wird von den ihn meist verunreinigenden Erdbestandteilen in der Weise befreit, dass man das Rohmaterial in Gefässen aus Thon oder in grossen meilerartigen Haufen stark erhitzt. Dabei schmilzt der Schwefel und sammelt sich auf der Oberfläche, während die Erdart oder das Gestein zu Boden sinkt. Der Schwefel wird dann abgegossen und als sogenannter Rohschwefel (mit

*) Der griechische Name des Schwefels, θεῖον, wird bei mancher Bezeichnung der zusammengesetzten Schwefelverbindungen benützt, z. B. Thioschwefelsäure.

ca. 10 % Verunreinigungen) in Blöcken in den Handel gebracht. Der noch wenig Schwefel enthaltende erdige Rückstand kam früher als sogenannter Rossschwefel (sulphur caballinum) in den Handel. Eine weitere Reinigung des Schwefels wird durch Sublimation ausgeführt, indem man den Rohschwefel in eisernen Retorten erhitzt und die Schwefeldämpfe in grosse gemauerte Räume leitet, wobei sich dieselben durch Abkühlung als feines Pulver (flores sulphuris, oder sulphur sublimatum), sublimierter Schwefel (Schwefelblumen) mit höchstens 1 % Verunreinigungen am Boden ansammeln. Diesen Schwefelblumen haftet stets etwas mehr oder weniger Schwefelsäure an, von der sie durch Waschen mit Wasser befreit werden, gewaschene Schwefelblumen (flores sulphuris loti). Wenn sich die Kondensationsräume über 180° erhitzen, so fängt der Schwefel an zu schmelzen und wird dann in befeuchtete Stangenformen gegossen (Stangenschwefel). Hält man Stangenschwefel in der warmen Hand, so hört man ein eigentümliches Knistern, was von einer Ausdehnung und gegenseitigen Reibung der Schwefelkryställchen herrührt. Ausser durch Reinigung des Rohschwefels wird der Schwefel auch durch Erhitzen von Eisenkies (besonders deutschem und spanischem), welcher 53 % Schwefel enthält, und von Kupferkies gewonnen. $7\ FeS_2 = Fe_7S_8 + 3\ S_2$. Dieser Schwefel enthält meist etwas Arsenik in Form von Schwefelarsenik oder arseniger Säure, wovon er durch Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser befreit wird. Bei der Zersetzung von mehrfach Schwefelalkalien mittels Säuren scheidet sich Schwefel in Form eines weissgelblichen Pulvers aus, sogenannte Schwefelmilch (lac sulphuris) oder präcipitierter Schwefel (sulphur praecipitatum). $K_2S_5 + 2\ HCl = 2\ KCl + H_2S + 2\ S_2$. Viel Schwefel wird gegenwärtig auch aus den Rückständen der Sodafabrikation und der Gasreinigungsmasse (sogenannter regenerierter oder Retourschwefel) gewonnen. Der Schwefel ist im gewöhnlichen Zustande ein fester, geruch- und geschmackloser, spröder Körper von gelber Farbe, der beim Erhitzen schmilzt und sich dann in einen gelben Dampf verwandelt. Dieser Dampf ist leicht entzündlich, wobei der Schwefel mit blauer Farbe unter Ausstossung stechend riechender Dämpfe zu Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid) verbrennt. Der Schwefel ist ein schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter, beim Reiben wird er elektrisch (negativ), in Wasser ist er unlöslich, in Äther und Alkohol schwer löslich; in Ätzalkalien löst er sich beim Kochen unter Bildung von Schwefelalkalien und unterschwefligsaurem Salz. Je nach seiner Modifikation ist er leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, ätherischen und fetten Ölen, Kohlenwasserstoffen u. s. w. Eine Lösung des Schwefels in Leinöl und Terpentinöl bildet den sogenannten Schwefelbalsam (Balsam. sulphuris), der in der Tierarzneikunde und in der Technik, z. B. zur Herstellung von Glanzgold Anwendung findet. Durch sauerstoffabgebende Körper (Oxydationsmittel) z. B. Salpetersäure, Königswasser, Chlor, Bromwasser wird der

Schwefel sowohl frei als auch in den Sulfiden zu Schwefelsäure oxydiert. Je nach dem Aufbaue seines Molekül's aus einer verschiedenen Anzahl von Schwefelatomen erscheint derselbe mit verschiedenen Eigenschaften (allotropische Modifikationen). In Dampfform bei sehr hoher Temperatur (1000° C.) besteht das Schwefelmolekül, wie die Bestimmung der Dampfdichte ergiebt, aus 2 Atomen (S = S). In Dampfgestalt bei niedrigerer Temperatur (500° C.) besteht das Schwefelmolekül aus 6 Atomen (S_6). Im flüssigen und festen Zustande sind jedenfalls noch viel mehr und je nach dem verschiedenen Zustande verschieden viele Schwefelatome zu einem Moleküle vereinigt. Man unterscheidet: 1) oktaëdrischen oder rhombischen Schwefel, der gewöhnliche Schwefel, specifisches Gewicht 2,05. Derselbe entsteht auch aus seinen Lösungen beim Verdunsten des Lösungsmittels. Schmelzpunkt 111,5° C. Der geschmolzene Schwefel wird bei höherer Erhitzung dickflüssig, erst über 300° C. wieder dünnflüssig, und bei 440° C. dampfförmig. Er ist löslich in Schwefelkohlenstoff. 2) Der prismatische oder monokline Schwefel entsteht aus dem gewöhnlichen Schwefel, wenn derselbe bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzt wird, durch Umlagerung. Beim Erstarren geschmolzenen Schwefels entsteht immer der prismatische Schwefel zuerst. Derselbe geht aber mit der Zeit durch Umlagerung in rhombischen Schwefel über. Der prismatische Schwefel hat ein specifisches Gewicht von 1,96, Schmelzpunkt 120° C., löslich in Schwefelkohlenstoff. Diese Modifikation des Schwefels ist wenig beständig, die klaren Krystalle werden trübe, indem sie sich in gewöhnlichen Schwefel verwandeln. 3) Der amorphe oder plastische Schwefel. Giesst man geschmolzenen Schwefel in kaltes Wasser, so erhält man eine gelbbraune, fadenziehende, amorphe durchsichtige, plastische Masse (diese dient zur Herstellung von Formen, z. B. Münzabdrücken u. s. w.). Nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen auf 100° C., geht diese Modifikation in den gewöhnlichen Schwefel über; specifisches Gewicht 1,96, in Schwefelkohlenstoff nur teilweise löslich. Auch durch Belichtung von gewöhnlichem Schwefel oder dessen Lösungen wird ein Teil desselben in Schwefelkohlenstoff unlöslich (amorpher unlöslicher Schwefel). Die Schwefelblumen enthalten stets einen Teil dieses unlöslichen Schwefels. Sie lösen sich daher nicht ganz in Schwefelkohlenstoff, indem bei der hohen Temperatur ihrer Bildung ein Teil des Schwefels in den amorphen Zustand übergeht. Ausser diesen Modifikationen sind noch weniger bekannte Schwefelmodifikationen der schwarze und der blaue Schwefel (s. auch bei Ultramarin). Da der Schwefel in 2 Krystallformen krystallisiert, gehört er zu den dimorphen Körpern. In seinem chemischen Verhalten nähert sich der Schwefel sehr dem Sauerstoffe. Er verbindet sich wie dieser direkt mit den meisten Elementen zu Sulfiden, mit den Metallen unter Feuererscheinung. Ein erhitzter Kupferdraht verbrennt im Schwefeldampf zu Schwefelkupfer, ebenso Eisenfeile im Schwefeldampf.

Eisenpulver mit Schwefelpulver gemischt und erhitzt, bildet unter Erglühen Schwefeleisen. Quecksilber, mit Schwefelblumen zusammengerieben, bildet schwarzes Schwefelquecksilber. Der präcipitierte Schwefel ist infolge seiner feinsten Verteilung viel reaktionsfähiger und wirkt schon in der Kälte auf Metalle ein; z. B. galvanisch gefälltes Kupfer wird durch denselben unter Bildung von Schwefelkupfer schwarz, was die anderen Schwefelmodifikationen nicht bewirken. Auch hat der präcipitierte Schwefel kräftigere Wirkungen als Arzneimittel als der gewöhnliche Schwefel. Der präcipitierte Schwefel, in feiner Verteilung der Luft und dem Lichte dargeboten, erleidet eine langsame Oxydation, wirkt auch als Sauerstoffüberträger. So wird z. B. gelbes Schwefelkadmium, das an und für sich an der Luft und am Lichte relativ beständig ist, rasch oxydiert, wenn dasselbe fein verteilten Schwefel enthält. Für höhere Organismen ungiftig, ist der Schwefel für niedere Tiere, z. B. Milben u. s. w., ein Gift. Er findet daher Anwendung zur Vertilgüng solcher Tiere und Parasiten, z. B. bei Pflanzen- und Tierkrankheiten.

Der Schwefel findet ein ausgedehnte Anwendung. Er ist in Verbindung mit der Steinkohle, mit dem Steinsalz und dem Eisen eine Grundlage der heutigen chemischen Grossindustrie (s. b. Schwefelsäure). Er dient zur Herstellung der schwefligen Säure, der Schwefelsäure, des Schiesspulvers und anderer Zündstoffe, der Phosphorzündhölzer, zum Schwefeln des Hopfens, des Weines, der Bierfässer (s. b. schwefliger Säure), zum Einstäuben der Weinstöcke, als Desinfektionsmittel, zur Bereitung von Schwefelkohlenstoff, Zinnober, Ultramarin, zum Vulkanisieren des Kautschuks u. s. w. Schwefel dient ferner zu Räucherungen und zum Bleichen, indem derselbe, angezündet, Schwefeldioxyd entwickelt (s. dieses). Hierzu bedient man sich wie zum Schwefeln der Fässer des Stangenschwefels oder der sogenannten Schwefelschnitten, d. i. in Schwefel getauchter Leinwandlappen. Der Schwefel wird häufig zur Desinfektion von Wohnräumen bei ansteckenden Krankheiten angewandt. Doch wirkt auch das Schwefeldioxyd (s. dieses) wie das Chlor nur im feuchten Zustande energisch, ausserdem erst in einer Konzentration, welche ohne Schädigung des Mobiliars nicht anwendbar ist. In der Medizin wird der Schwefel, sowohl die gewaschenen Schwefelblumen als auch präcipitierter Schwefel äusserlich und innerlich, besonders bei Hautkrankheiten, angewandt. Ausserdem dient der Schwefel in der Technik als Kitt zum Befestigen von Eisen in Stein, indem nach Einsetzung der Eisenteile mit geschmolzenem Schwefel, der mit Eisenoxyd vermischt ist, die Fuggen eingegossen werden (s. auch Spence-Metall). Brennender Schwefel dient auch in abgeschlossenen Räumen als Feuerlöschmittel, indem derselbe durch sein Verbrennen dem betreffenden Raume den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff entzieht und so ein Weiterbrennen anderer Stoffe unmöglich macht. Reiner Schwefel muss ohne Rückstand verbrennen, auch vollständig

in heisser Natron- oder Kalilauge löslich sein. An Wasser darf derselbe keine Säure (Lakmuspapier) (wichtig z. B. bei der Pulverfabrikation) an Salmiakgeist keine arsenige Säure oder Schwefelarsen abgeben, was durch Übersättigungen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff erkannt wird, indem sich bei Anwesenheit von Arsen gelbes Schwefelarsen ausscheidet. Eventuell kann der Schwefel auch Selen enthalten. Freier Schwefel kennzeichnet sich durch die beschriebenen Eigenschaften, insbesondere dadurch, dass er, an der Luft erhitzt, mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd, erkennbar an dessen stechenden Geruche, verbrennt.

Selen.*)

Selenium. — Se.

Atomgewicht: Se = 79. — Molekulargewicht: Se_2 = 158 (bei 1400° C.).

Das Selen, welches im Jahre 1819 von Berzelius im Bleikammerschlamme der Schwefelsäurefabriken entdeckt wurde, ist eines der seltenen Elemente und ein fast stetiger Begleiter des Schwefels in seinen Verbindungen mit den Metallen, besonders in den schwedischen Kiesen und Blenden. Da bei der Schwefelsäurebereitung diese Eisenkiese geröstet werden, so setzt sich das flüchtige Selen im Flugstaube der Kanäle und auch im Schlamme der Bleikammern ab.

Darstellung des Selens.

Der Ausgangspunkt der Selendarstellung ist der Bleikammerschlamm oder der Flugstaub der Röstgaskanäle der Schwefelsäurefabriken. Aus der mittels Salpetersäure erhaltenen Lösung von Selensäure wird mittels schwefliger Säure das Selen ausgeschieden. Gleich dem Schwefel bildet das Selen verschiedene Modifikationen. Es erscheint entweder als amorphes, rotbraunes Pulver (specifisches Gewicht 4,26), oder als glänzend schwarze Masse (specifisches Gewicht 4,20) oder als metallglänzender grauer krystallinischer Körper. Es schmilzt bei 217° C., siedet gegen 700° C. Bei Verbrennen an der Luft entwickelt es eine rötlich-blaue Flamme, indem es unter Verbreitung eines rettigartigen Geruches in Selendioxyd übergeht.

Die amorphen Modifikationen sind in Schwefelkohlenstoff löslich, die krystallinischen darin unlöslich. Wie der Schwefel besitzt es als Gas bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Dampfdichten. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Selen

*) Von σελήνη, „Mond“, weil es mit dem früher entdekten Tellur (von tellus, Erde) grosse Ähnlichkeit hat.

mit grüner Farbe. Es leitet die Elektricität sehr gut. Krystallinisches Selen leitet, vom Lichte bestrahlt, die Elektricität besser als unbelichtetes Selen (deshalb Anwendung zu Photometern, Photophon u. s. w.).

Tellur.

Tellurium. — Te.

Atomgewicht: Te = 125. — Molekulargewicht: Te_2 = 250 (bei 1380° C.).

Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenbach entdeckt; es gehört wie das Selen zu den seltenen, wenig verwerteten Elementen. Es findet sich gediegen, meist aber in Verbindung mit Metallen im Tellurblei, Tellurwismut (Tetradymit), im Schrifterz (Gold, Silber und Tellur) besonders in Siebenbürgen und im Altaigebirge.

Darstellung des Tellurs.

Das Tellur wird gewonnen durch Schmelzen der Erze mit Kaliumkarbonat, wobei man lösliches Tellurkalium erhält, welches an der Luft Tellur in Form eines grauen Pulvers ausscheidet. Geschmolzen ist das Tellur ein silberweisser Körper mit Metallglanz, welcher die Wärme und Elektricität gut leitet. In seinen Eigenschaften nähert es sich mehr den Metallen. An der Luft verbrennt es mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxyd, TeO_2; specifisches Gewicht 6,5, Schmelzpunkt 500° C. In Pyroschwefelsäure ist das Tellur mit roter Farbe löslich.

Wasserstoffverbindungen des Schwefels.

Schwefelwasserstoff.

Hydrogenium sulfuratum. Acidum hydrothionicum. — H_2S.

Molekulargewicht: H_2S = 34.

Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in vulkanischen Gasausströmungen, in geringer Menge in der Luft, in welche er durch die Fäulnis organischer schwefelhaltiger Körper (Eiweissstoffe u. s. w., Kloaken, Abortgruben) gelangt. Aus gleichem Grunde findet er sich auch in den Darmgasen. Ausserdem findet er sich in manchen Mineralwässern (Schwefelwässern, z. B. Aachen, Baden u. s. w.), in welche er durch Zersetzung der durch die Reduktion von schwefelsauren Verbindungen (z. B. Gips) entstandenen Schwefelmetalle, z. B. Schwefelcalcium, Schwefeleisen, durch die Kohlensäure des

Bodens gelangt. Faule Eier verdanken ihren Geruch geringen Mengen Schwefelwasserstoff.

Darstellung des Schwefelwasserstoffes.

Zur Schwefelwasserstoff-Darstellung benützt man die Schwefelmetalle, welche durch verdünnte Säuren unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Gewöhnlich nimmt man hierzu Schwefeleisen (FeS), und verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, welche man in Gasentwicklungsapparaten, z. B. im Kipp'schen Apparate, aufeinander einwirken lässt (Schwefeleisen in groben Stücken und ein Gemisch von 1 l roher Salzsäure und 1 l Wasser). $FeS + 2\,HCl = H_2S + FeCl_2$. Aus 88 Teilen gewöhnlichen Schwefeleisens und 73 Teilen Salzsäure (= 243 Teilen gewöhnlicher 30prozentiger Salzsäure) erhält man 34 Gewichtsteile Schwefelwasserstoff und 127 Gewichtsteile Eisenchlorür. Da das käufliche Schwefeleisen nicht rein ist, sondern noch metallisches Eisen, auch Arsen (solches enthält auch die rohe Salzsäure) enthält, so bekommt man auf diese Weise ein Wasserstoffgas- und Arsenwasserstoffgashaltiges Schwefelwasserstoffgas. Reinen Schwefelwasserstoff erhält man durch Behandlung von Schwefelcalcium mit reiner Salzsäure. Durch Sättigen von Wasser mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas erhält man (analog, wie das beim Chlorwasser beschrieben ist) gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser (Aqua hydrosulfurata).

Eigenschaften des Schwefelwasserstoffes.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas, schwerer als die Luft, welches bei gewöhnlichem Drucke bei —74° C. zu einer Flüssigkeit und bei —85° C. zu einer festen Masse erstarrt. Wasser löst 3—4 Volumteile des Gases. Der Schwefelwasserstoff ist brennbar, indem der Wasserstoff desselben zu Wasserdampf, der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt. Specifisches Gewicht des Schwefelwasserstoffes (Luft = 1), 1,17; 1 Liter H_2S = 1,52 g. In grösserer Menge eingeatmet, wirkt er giftig.

In einer Luft, welche 0,07 % Schwefelwasserstoff enthält, sterben Vögel sehr bald, und ein Hund erstickt innerhalb 2 Minuten beim Einatmen einer Luft mit 2 % Schwefelwasserstoffgas. Eine Luft, die ca. 0,07 % Schwefelwasserstoff enthält, bewirkt bereits gefährliche Erkrankungen. Deshalb treten oft Unglücksfälle ein beim Räumen von mit schwefelwasserstoffgashaltiger Luft erfüllten Abortgruben, wenn Arbeiter in dieselben hinuntersteigen. In solchen Fällen ist eine vorherige Lüftung der betreffenden Grube unbedingt notwendig. Von der richtigen Wirkung der vorgenommenen Lüftung überzeugt man sich durch Hinablassen eines brennenden Lichtes in die Grube. Erlischt dasselbe, dann ist die Luft zum Atmen ungeeignet; brennt es darin fort, so ist eine Gefahr nicht vorhanden. Ausserdem kann man in solche Gruben ein Gemisch von Chlorkalk und Salzsäure schütten, wobei das sich entwickelnde Chlor den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Auch Eisenvitriollösung wirkt, indem sich Schwefeleisen bildet.*)

*) Eisenvitriollösung wirkt neben der chemischen Bindung des H_2S

Diese Giftwirkungen verdankt der Schwefelwasserstoff seiner Eigenschaft, den Sauerstoff an sich zu ziehen, wobei er unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel zersetzt, den lebenden Zellen aber der zu ihrer Funktion nötige Sauerstoff entzogen wird. $H_2S + O = H_2O + S$. Auf Blut wirkt der Schwefelwasserstoff reduzierend durch Zersetzung des Oxyhämoglobins. Infolge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff ist der Schwefelwasserstoff ein kräftiges Reduktionsmittel und entzieht vielen sauerstoffhaltigen Verbindungen den Sauerstoff. Wässerige Lösungen von Schwefelwasserstoff (Schwefelwasserstoffwasser) werden daher bei Luftzutritt bald unter Schwefelabscheidung zersetzt.

(Man kann diesen Prozess verzögern durch Aufbewahren von Schwefelwasserstoffwasser in vollgefüllten Flaschen mit Glasstöpseln, die zur Erzielung eines dichten Abschlusses mit Vaselin eingerieben sind.)

Wie der Sauerstoff wirken auch die Halogene auf den Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, seine wässerige Lösung rötet Lakmuspapier. Mit Alkalien bildet er Salze, indem ein Wasserstoffatom seines Moleküls durch Metall ersetzt wird. $H_2S + K = HKS + H$ (Kaliumsulfhydrat). Analog dem Kaliumhydroxyd = Kaliumhydrosulfid). Wie das Kalium, so wirken auch fast alle anderen Metalle, z. B. Silber. $Ag_2 + H_2S = Ag_2S + H_2$.

Dies ist die Ursache, warum silberne, kupferne (auch Goldgegenstände mit grossem Silber- oder Kupfergehalt) an der stets etwas Schwefelwasserstoff enthaltenden Luft gelb, braun bis schwarz anlaufen, indem die sich bildenden Schwefelmetalle in dünner Schichte gelb bis braun, in dicker Schichte schwarz erscheinen.*) (Weiteres s. bei Silber, Kupfer u. s. w.)

Auf Metallsalzlösungen wirkt Schwefelwasserstoff unter Bildung von unlöslichen Metallsulfiden (Schwefelmetallen) ein. Da diese Schwefelmetalle verschiedenes Verhalten, auch verschiedene Farben zeigen, so dient der Schwefelwasserstoff als ein wichtiges Mittel in der chemischen Analyse zur Erkennung, Trennung und quantitativen Bestimmung der Metalle. So färbt z. B. der Schwefelwasserstoff Blei-, Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalze schwarz, Kadmium-, Arsen-, Zinnoxydsalze gelb, Antimonverbindungen orange, Zinnoxydul-, Wismuthsalze braun, in alkalischer Lösung Mangansalze fleischfarben, Zinksalze weiss, Eisen-, Kobalt-, Nickelsalze schwarz. Von Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung werden gefällt Silber (Ag_2S), Quecksilber (HgS), Blei (PbS), Wismuth (Bi_2S_3), Kupfer (CuS), Platin (PtS_2), Kadmium (CdS), Antimon (Sb_2S_3), Arsen

bezw. Schwefelamonium's, auch entwicklungshemmend auf Bakterien, weshalb dasselbe zu Desinfektion und Desodorisation von Abortgruben verwendet wird. Man rechnet hierbei 25 g Eisenvitriol, gelöst in $^1/_4$ l Wasser für die Desinfektion der täglichen Exkremente einer Person. Der Grubeninhalt soll dann sauer reagieren.

*) Auch mit Eiern gekochte Speisen, z. B. Suppen, färben infolge Abscheidung einer geringen Menge Schwefelwasserstoff's bezw. Schwefelnatrium's silberne Esslöffel gelb bis braun (Schwefelsilber).

(As_2S_3), Zinn (SnS u. SnS_2), Molybdän (MoS_3), ferner Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium und Gold (Au_2S_3). Aus alkalischer Lösung (Schwefelammonium) fällt Schwefelwasserstoff Aluminium als ($Al_2(OH)_6$), Chrom ($Cr_2(OH)_6$), Nickel (NiS), Kobalt (CoS), Eisen (FeS), Mangan (MnS), Zink (ZnS), Uran (UrO_2S), ferner Wolfram, Thallium, Indium und Vanadium. Mit Metallen bildet Schwefelwasserstoff Sulfide (K_2S), Hydrosulfide (KSH), Polysulfide (K_2S_5). Durch die Reaktion auf Metallsalze ist der Schwefelwasserstoff leicht zu erkennen. Mit Bleilösungen getränktes Papier wird in schwefelwasserstoffhaltiger Luft je nach dem Gehalte derselben gebräunt oder geschwärzt. Schwefelwasserstoff findet in der Analyse, in der Technik, in der Metallfärbung vielfach Anwendung.

Wasserstoffhypersulfid. H_2S_2.

Molekulargewicht: $H_2S_2 = 66$.

Diese dem Wasserstoffsuperoxyd analoge Verbindung bildet sich beim Behandeln von Hypersulfiden mit Säuren. $CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + S_2H_2$. Das Wasserstoffsupersulfid ist eine ölige, widerlich riechende Flüssigkeit.

Verbindungen des Schwefel's mit den Halogenen.

Mit den Halogenen bildet der Schwefel verschiedene Verbindungen. Mit Chlor bildet er die Verbindungen SCl_2, SCl_4, S_2Cl_2, von denen nur die letztere von Wichtigkeit ist, weil dieselbe, der Chlorschwefel, in der Technik zur Vulkanisation des Kautschuks eine ausgedehnte Anwendung findet. Derselbe wird erhalten, indem man trockenes Chlor über geschmolzenen Schwefel leitet und das Produkt destilliert. Er ist eine rotgelbe Flüssigkeit von äusserst widerlichem Geruche, specifisches Gewicht 1,68, Siedepunkt 138° C. Er löst reichlich Schwefel, wird durch Wasser zersetzt. $2 S_2Cl_2 + 2 H_2O = SO_2 + 3 S + 4 HCl$. Chlorschwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff, und es wird eine solche 1—3prozentige Lösung zum Vulkanisieren des Kautschuks benützt. Sättigt man diese Verbindung S_2Cl_2 bei 0° mit Chlor, so erhält man SCl_2 als eine dunkelrote Flüssigkeit, welche Chlor abgiebt.

Der durch Zusammenschmelzen von 4 Teilen Jod und 1 Teil Schwefel erhaltene grauschwarze Jodschwefel ist keine bestimmte Verbindung, sondern nur eine Metalloïdlegierung. Dieselbe findet in der Medizin äusserlich Anwendung.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Schwefeldioxyd. — Schweflige Säureanhydrid. — Schweflige Säure.

SO_2 und SO_3H_2.

Acidum sulfurosum.

Molekulargewicht: $SO_2 = 64$.

Das Schwefeldioxyd kommt in der Natur nur in vulkanischen Dämpfen vor. Es bildet sich beim Verbrennen von Schwefel oder Schwefelverbindungen an der Luft. Das gasförmige Produkt dieser Verbindung von Schwefel und Sauerstoff ist das Schwefeldioxyd, welches, mit Wasser in Berührung gebracht, unter Volumenvergrösserung von demselben gelöst wird, welche Lösung die Eigenschaften einer Säure hat und unter dem Namen „schweflige Säure" bekannt und im Handel ist. $S + O_2 = SO_2$; $SO_2 + H_2O = SO_3H_2$. Diese Erzeugung des Schwefeldioxyds durch Verbrennen von Schwefel wird im grossen ausgeführt behufs Darstellung der Schwefelsäure und überhaupt da, wo es sich um die Erzeugung grosser Mengen dieses Gases handelt. Hierzu ist jedoch nicht reiner Schwefel nötig, da auch der Schwefel der Schwefelmetalle, z. B. Pyrit, Kupferkies, Zinkblende u. s. w. beim Rösten, d. i. beim Erhitzen an der Luft, zu Schwefeldioxyd verbrennt. Von diesen Schwefelverbindungen wird zur Erzeugung von Schwefeldioxyd ausgiebiger Gebrauch gemacht. Auch beim Verbrennen anderer Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, wird Schwefeldioxyd gebildet. Schwefelkohlenstoff wird öfter an Stelle der Schwefelfäden zur Desinfektion benützt. Beim Verbrennen des Schwefels verbindet sich ein Molekül Schwefel mit 2 Molekülen Sauerstoff zu 2 Molekülen Schwefeldioxyd. Es treten dabei gleiche Gewichtsmengen Schwefel und Sauerstoff zusammen, also z. B. 1 Kilo Schwefel und 1 Kilo Sauerstoff (= 699 l Sauerstoff = 3495 l Luft) geben 2 Kilo (904,5 l) Schwefeldioxydgas. Man erhält aber auch schweflige Säure, wenn man der sauerstoffreicheren Schwefelverbindung, der Schwefelsäure, Sauerstoff entzieht. Dies geschieht leicht, wenn man die Schwefelsäure mit Kohle, Kupfer, Quecksilber u. s. w. erhitzt, wobei sich diese Körper unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in die entsprechenden Oxyde, bezw. Salze verwandeln. $2\,SO_4H_2 + C = 2\,SO_2 + CO_2 + 2\,H_2O$. Sehr einfach stellt man Schwefeldioxyd dar, indem man in konzentrierte käufliche Natriumbisulfitlösung (40prozentige), konzentrierte Schwefelsäure eintropfen lässt. $HNaSO_3 + SO_4H_2 = SO_2 + HNaSO_4 + H_2O$. Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas, welches zweimal so schwer ist als die atmosphärische Luft (spec. Gew. Luft = 1 = 2,21). Die Gasdichte beträgt (Wasserstoff = 1) 32. 1 l SO_2

wiegt 2,86 g. Es besitzt einen stechenden, erstickenden, zum Husten reizenden Geruch, jedermann bekannt, wenn er sich an den stechenden Geruch eines brennenden Schwefelhölzchens erinnert. Das Schwefeldioxyd ist nicht brennbar und unterhält auch das Brennen anderer Körper nicht. Die schweflige Säure ist demnach nicht feuergefährlich. Bei —15° C. oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 2 Atmosphären verdichtet sich dieses Gas zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei —76° C. krystallinisch erstarrt und bei —10° C. siedet. Dieses verdichtete Schwefeldioxyd ist im Handel und absorbiert beim Verdunsten sehr viel Wärme, so dass in der Technik davon, besonders in Verbindung mit flüssigem Kohlenstoffdioxyd, ein ausgedehnter Gebrauch gemacht wird zur Eiserzeugung (Picktet's Flüssigkeit). $CSO_4 = SO_2 + CO_2$. Bringt man auf Quecksilber, welches sich in einem Thontiegel befindet, flüssiges Schwefeldioxyd und befördert die Verdunstung durch Auflasen von Luft, so erstarrt das Quecksilber (— 40° C.). Wasser löst ungefähr das 50fache Volumen Schwefeldioxyd. Man kann daher dasselbe nicht über Wasser auffangen, sondern über Quecksilber. Noch mehr löslich ist es in Weingeist und Glycerin. Die wässerige Lösung des Schwefeldioxyds ist eine wahre Säure (H_2SO_3) und giebt mit Basen die schwefligsauren Salze, welche in der Technik vielfache Verwendung finden. Im Handel findet sich als schweflige Säure die wässerige Lösung des Schwefeldioxyds mit verschiedenem Gehalte an diesem Gase. Da aus solchen Gaslösungen bei jeder Temperatur- und Druckveränderung Gas abdunstet, so ergiebt sich für die Praxis, dass diese schweflige Säure vor Licht und Wärme geschützt an einem möglichst kühlen Orte aufbewahrt wird. Die Stärke einer solchen Säure ergiebt sich aus dem specifischen Gewichte, aus welchem nach beistehender Tabelle der Gehalt zu ersehen ist.

Schwefeldioxyd in Prozenten.	Spec. Gewicht bei 15° C.
1,0	1,0056
2,0	1,0113
3.0	1,0150
4,0	1,0221
5,0	1,0275
6,0	1,0328
7,0	1,0377
8,0	1.0426
9,0	1,0474
10,0	1,0520

Die schweflige Säure des Handels hat 2—10 % Schwefeldioxyd und ist schon vermöge dieser Verdünnung von keiner besonders ätzenden Wirkung wie andere starke Säuren, so dass die menschliche Haut davon weder gefärbt noch geätzt wird. Anders verhält es sich aber, wenn die schweflige Säure mit Kleidungsstücken in Berührung kommt. Da diese Säure nämlich, wie später näher ausgeführt wird, Farbstoffe entfärbt, so entstehen auf Kleidungsstücken Flecken und kann in solchen Fällen nur durch schnelles Waschen, Abwaschen mit Wasser, welchem etwas Salmiakgeist zugefügt ist, der Schaden ver-

mieden werden. Sehr schädlich erweist sich das Schwefeldioxyd, wenn es als Gas eingeatmet wird. Eine Luft, die ca. 0,5 ‰ Schwefeldioxyd enthält, bewirkt bereits gefährliche Erkrankungen. Sie reizt die Schleimhäute sehr stark und erzeugt einen erstickenden Husten, Atmungsbeschwerden u. s. w. Sie wirkt dabei nicht wie Chlor oder Brom entzündungserregend, sondern dadurch, dass sie teils in den Respirationswegen den vorhandenen Sauerstoff schnell für sich in Anspruch nimmt und dessen Zutritt zum Blute verhindert, teils auch, indem sie von den Geweben absorbiert wird und daselbst die Eiweisskörper koaguliert. In solchen Fällen, z. B. beim Zerplatzen eines Ballons in einem Raume, muss vor allem für Einatmung frischer Luft gesorgt werden. Auch für Pflanzen ist das Schwefeldioxyd von sehr verderblichem Einflusse und vermag bei fortgesetzter Einwirkung, z. B. von Hüttenrauch, ganze Fluren und Wälder zum Absterben zu bringen. Besonders empfindlich gegen Schwefeldioxyd sind die Koniferen. Auch dem Leben der anderen Organismen, der Pilze und Bakterien ist die schweflige Säure schädlich, und beruht darauf die Anwendung derselben als Desinfektionsmittel. Zu diesem Zwecke werden bei Epidemien u. s. w. die Zimmer, Krankenräume, bei Viehseuchen auch die Ställe, Transportwagen geschwefelt, d. h. es wird durch Verbrennen von Schwefel in den betreffenden geschlossenen Räumen Schwefeldioxydgas erzeugt.

Zur Ausführung dieser Schwefelung werden im betreffenden Raume ca. 1 m über dem Fussboden flache, thönerne Teller aufgestellt, in diese Stangenschwefel oder sogenannte Schwefelfäden gelegt und dieselben zweckdienlich nach der Befeuchtung mit Alkohol angezündet, worauf der Raum möglichst vollkommen abgeschlossen wird. Nach einem Tage wird die Prozedur meist noch einmal wiederholt. Auf 1 cbm Rauminhalt rechnet man 15—20 g Schwefel, wobei dann die Luft einen Gehalt von ca. 1,4 Volumprozenten Schwefeldioxyd erhält.

Am besten wirkt hierbei Schwefeldioxyd, wenn der betreffende Raum feucht ist. Hinderlich dieser Desinfektion ist, wie wir auch beim Chlor gesehen haben, der Umstand, dass diese Stoffe in der Konzentration, in welcher sie wirksam sind, auch die in dem Raume befindlichen Gegenstände, Möbelstoffe u. s. w. zerstören. Auch gegen die Krätzmilbe, gegen die Kartoffelkrankheit, überhaupt überall, wo Mikro-Organismen zu bekämpfen sind, wird Schwefeldioxyd vielfach angewendet. So werden auch die Weinfässer geschwefelt, um die vorhandenen Spaltpilze, welche die Säuerung des Weines bewirken würden, unschädlich zu machen. Die schweflige Säure ist demnach auch ein Konservierungsmittel, z. B. Schwefeln des Hopfens, Konservierung eingemachter Früchte, komprimierter Gemüse, von Fleisch, Dextrinsyrup, Zuckersaft bei der Rüben- und Rohrzuckerbereiten u. s. w. Hier ist zu bemerken, dass bei Genussmitteln keine grösseren Mengen schwefliger Säure in denselben verbleiben dürfen, da dieselbe schädlich wirkt. Die grösste Rolle spielt das Schwefeldioxyd in der chemischen Industrie und in der Technik der Bleicherei; indem nämlich das Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser

Sauerstoff aufnehmen kann, $SO_2 + H_2O + O = SO_4H_2$, auch sauerstoffhaltigen Körpern Sauerstoff entziehen kann, wirkt es als energisches Reduktionsmittel. Hierbei nehmen 64 Teile Schwefeldioxyd noch 16 Teile Sauerstoff auf. Infolge dieser sauerstoffentziehenden Wirkung, indem es anderen brennbaren Körpern den zum Verbrennen nötigen Sauerstoff entzieht, dient es auch als Feuerlöschmittel entweder als flüssiges Schwefeldioxyd oder, indem man Schwefel in den brennenden und verschliessbaren Raum wirft. Auf der Fähigkeit des Schwefeldioxydes, bei Gegenwart von Wasser, Luft oder Sauerstoff abgebenden Körpern, z. B. Salpetersäure, sich höher zu oxydieren, beruht die Fabrikation der für die Technik so wichtigen Schwefelsäure. Die Anwendung in der Bleicherei beruht auf der Eigenschaft des Schwefeldioxydes, sich mit Farbstoffen zu farblosen Verbindungen zu vereinigen oder solche zu farblosen Verbindungen zu reduzieren. Hauptsächlich wird das Schwefeldioxyd angewandt zum Bleichen tierischer Substanzen, so z. B. von Seide, Wolle, Badeschwämmen, Federn, Leim, Darmsaiten, Hausenblase, auch von Korb- und Strohgeflechten u. s. w.; teils werden diese Gegenstände den Dämpfen brennenden Schwefels ausgesetzt, teils zweckmässiger mit der wässerigen schwefligen Säure behandelt. Aus demselben Grunde wird letztere auch benützt zur Entfernung von Obst- oder Weinflecken aus der Wäsche u. dgl. Hierbei ist zu bemerken, dass bei allen diesen Prozessen nach der erreichten Wirkung die Gegenstände sorgfältig mit Wasser ausgewaschen werden. Denn da sich hierbei Schwefelsäure bildet und diese selbst in Verdünnung sehr zerstörend auf Faser und Gewebe einwirkt, würde eine Zerstörung derselben eintreten. Aus gleichem Grunde soll die zur Verwendung kommende schweflige Säure nur Spuren von Schwefelsäure enthalten. Geringe Mengen derselben enthält sie immer, da sie bei Zutritt der Luft nach und nach ganz in Schwefelsäure übergeht. Ferner findet die schweflige Säure Verwendung in der Papierfabrikation als Antichlor, bei der Bereitung von Krappprāparaten, zur Herstellung des unterschwefligsauren Natrons, zum Ausziehen des Kupfers aus Kupfererzen. Mit Basen bildet die schweflige Säure Salze und zwar aus 2 Reihen von Salzen, da dieselbe 2 durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Auch die schwefligsauren Salze (Sulfite) nehmen Sauerstoff auf und verwandeln sich allmählich in schwefelsaure Salze (Sulfate). Die Sulfite werden in grosser Menge fabriziert und angewendet. Sie haben den Vorteil, dass sie viel mehr Schwefeldioxyd enthalten als die wässerige Säure und daher für den Transport sich viel vorteilhafter verhalten, abgesehen davon, dass die wässerige schweflige Säure in der heissen Jahreszeit, wenn sie in fest geschlossenen Gefässen transportiert wird, durch Gasentwicklung leicht die Gefässe zersprengen kann; andererseits kann dieselbe in kalter Jahreszeit durch Gefrieren die Gefässe zersprengen. Die schwefligsauren Salze sind in Wasser leicht löslich und entwickeln mit Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salz-

säure, Schwefeldioxyd (s. auch die schwefligsauren Salze bei den entsprechenden Metallen). Leitet man Schwefeldioxyd, gemischt mit Sauerstoff, durch eine glühende Platinröhre, so erhält man Schwefelsäureanhydrid. Die eigentliche schweflige Säure, SO_3H_2, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Wird in der wässerigen Lösung dieser Säure ein Atom Wasserstoff durch ein Metall ersetzt, so erhält man das primäre oder saure Salz, z. B. $HKSO_3$. Werden alle zwei Wasserstoffe durch Metall ersetzt, so erhält man das sekundäre oder neutrale Salz, z. B. K_2SO_3. Im Schwefeldioxyd ist der Schwefel vierwertig, bei der Hydratbildung treten 2 weitere Wertigkeiten

$$\mathrm{S}\begin{cases}=\mathrm{O}\\=\mathrm{O}\end{cases} \quad \text{und} \quad \mathrm{S}\begin{cases}=\mathrm{O}\\=\mathrm{O}\\-\mathrm{H}\\-\mathrm{OH}\end{cases}$$

des Schwefels in Thätigkeit. Die Art der Gruppierung in Moleküle nennt man Struktur (Konstitution) eines Körpers. Während die Struktur einer einfachen Verbindung, z. B. des Wassers, H_2O, oder der Salzsäure, HCl, eine sehr einfache ist, muss die Struktur komplizierterer Moleküle erst durch umfangreiche Versuche erschlossen werden. Die Struktur eines Körpers, wovon uns obige Formel der schwefligen Säure ein Beispiel bietet, giebt ein anschauliches Bild von der Bildung eines Körpers, seinem Zerfalle u. s. w. Die Formeln, welche die nähere Gruppierung der Atome in einem Moleküle ausdrücken, heissen Strukturformeln im Gegensatze zu den einfachen oder empirischen Formeln (z. B. SO_3H_2), welche lediglich die Art und Anzahl der in einem Moleküle enthaltenen Atome angeben. Die schweflige Säure ist im freien Zustande an ihrem charakteristischen Geruche und ihrer bleichenden Wirkung leicht erkennbar. Aus ihren Salzen wird sie durch Säure frei gemacht. Die schweflige Säure entfärbt Jodlösung und Kaliumpermanganatlösung. Durch nascierenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird aus schwefligsauren Verbindungen Schwefelwasserstoff entwickelt, erkennbar an der Schwärzung eines mit Bleilösung getränkten Papieres. $SO_2 + 3\,H_2 = SH_2 + 2\,H_2O$.

Hydroschweflige Säure. H_2SO_2.

Dieser Säure kommt eigentlich der Name „unterschweflige Säure“ zu, doch ist derselbe vor der Entdeckung dieser Säure bereits für die Thioschwefelsäure üblich gewesen und für diese beibehalten worden. Löst man Zink in wässeriger schwefliger Säure, so entweicht der frei werdende Wasserstoff nicht, sondern er lagert sich neben gleichzeitiger Bildung von Zinksulfit an ein Molekül Schwefeldioxyd an und bildet die hydroschweflige Säure. $Zn + H_2SO_3 = ZnSO_3 + H_2$; $SO_2 + H_2 = SO_2H_2$. $\mathrm{S}\begin{cases}=\mathrm{O}\\-\mathrm{H}\\-\mathrm{H}\end{cases}$ Die freie Säure ist sehr unbeständig. Dieselbe sowie ihre Salze haben eine starke Reduktions- und Bleichwirkung; daher werden die-

selben in der Färberei, bei der Indigodruckerei, in der Bleicherei (Wolle und Seide) vorzugsweise angewandt. An der Luft geht dieselbe, ebenso ihre Salze, in schweflige Säure bezw. Sulfite über. Zur Darstellung solcher Bleichflüssigkeit wird zu schwefliger Säure oder Natriumbisulfitlösung unter gleichzeitiger Abkühlung allmählich Zinkstaub eingetragen, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden ist. Bei Anwendung von schwefliger Säure enthält die Lösung freie hydroschweflige Säure, bei Anwendung von Natriumbisulfit Natriumhydrosulfit. Bei Herstellung der Lösung scheiden sich meist Krystalle einer Doppelverbindung von Natriumzinksulfit aus. Diese Lösungen sind infolge ihrer leichten Sauerstoffaufnahmsfähigkeit vor Zutritt der Luft geschützt aufzubewahren. Nach dem Bleichen werden die Waren noch durch ein Bad mit verdünnter Salzsäure gezogen und dann mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet.

Schwefelsäure.

Acidum sulfuricum. H_2SO_4.

Molekulargewicht: 98.

Schwefeltrioxyd. — Schwefelsäure-Anhydrid.

Acidum sulfuricum anhydricum.

SO_3 = Molekulargewicht: 80.

Die Schwefelsäure findet sich frei in der Natur nur in sehr geringer Menge in vulkanischen Gewässern. Dagegen sind ihre Salze (Gips, $CaSO_4 + H_2O$, Anhydrid, $CaSO_4$, Schwerspat, $BaSO_4$, Cölestin, $SrSO_4$, Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$) sehr verbreitet und in grossen Mengen auf der Erde vorhanden. Die schwefelsauren Salze des Kaliums, Natriums und Calciums kommen in fast allen Körperteilen vor. Im Körper entsteht Schwefelsäure als Oxydationsprodukt der schwefelhaltigen Eiweisskörper.

In einem Tage werden im Körper ca. 1,8 g Schwefel der Eiweissnahrung zu 5,4 g Schwefelsäure verbrannt.

Wenn man ein Gemisch von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff oder Luft über glühenden Platinschwamm, Platinasbest, auch glühendes Eisenoxyd*) leitet, so verbindet sich das

*) Fein verteiltes Platin (Platinschwamm, Platinasbest) und andere solche Körper haben die Eigenschaft, die Verbindung von Gasen, welche sich unter gewöhnlichen Umständen nicht vereinigen, zu bewerkstelligen, indem sie diese Gase auf ihrer Oberfläche verdichten.

Schwefeldioxyd mit noch einem Atom Sauerstoff und geht in Schwefeltrioxyd oder sogenanntes Schwefelsäureanhydrid über; während im Schwefeldioxyd 32 Gewichtsteile Schwefel mit 32 Gewichtsteilen Sauerstoff verbunden sind, entsteht das Schwefeltrioxyd durch Vereinigung von 32 Gewichtsteilen Schwefel mit 48 Gewichtsteilen Sauerstoff. Schwefelsäure-Anhydrid erhält man ausserdem durch Erhitzen von sogenannter rauchender Schwefelsäure (Lösung von SO_3 in SO_4H_2 [s. später]) und Kondensation der Dämpfe von SO_3, ebenso durch Erhitzen von Natriumpyrosulfat. Schwefeltrioxyd stellt eine weisse, seidenglänzende, asbestartige flüchtige Masse dar, die an der Luft stark raucht, indem sie mit dem Wasserdampf derselben Nebel bildet und mit Begierde Wasser anzieht. Beim Leiten durch eine glühende Röhre zerfällt das Schwefeltrioxyd in Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Mit Wasser zusammengebracht nimmt das Schwefeltrioxyd unter Zischen und grosser Temperaturerhöhung ein Molekül Wasser auf. Indem sich so 80 Teile Schwefeltrioxyd mit 18 Teilen Wasser verbinden, resultiert das Schwefelsäurehydrat: die Schwefelsäure. Die Schwefelsäure entsteht auch, indem die wässerige schweflige Säure Sauerstoff aus der Luft oder durch Oxydationsmittel aufnimmt. Beim Übergange der schwefligen Säure in Schwefelsäure durch Anlagerung eines Sauerstoffatomes lagert sich das eintretende Sauerstoffatom an das direkt am Schwefel sitzende Wassertoffatom an, so dass die Schwefelsäure dann 2 Hydroxyle enthält.

$$S\begin{array}{l} =O \\ =O \\ -H \\ -OH \end{array} + O = S\begin{array}{l} =O \\ =O \\ -OH \\ -OH \end{array}$$

Im grossen stellt man die Schwefelsäure dar, indem man das durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelmetallen (Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz*) u. s. w.) in geeigneten Apparaten erzeugte Schwefeldioxyd zugleich mit Luft in mit Bleiplatten belegte Kammern (Bleikammern) leitet und daselbst dieses Gasgemenge mit Salpetersäure und Wasser in vielfache Berührung bringt. Es wird hierbei also der Vorgang der langsamen Sauerstoffaufnahme der schwefligen Säure aus der Luft dadurch abgekürzt, dass man einen sehr sauerstoffreichen Körper, die Salpetersäure, in Wirkung treten lässt. Indem dieselbe nämlich einen Teil ihres Sauerstoffes an das Schwefeldioxyd abgiebt und dasselbe in Schwefelsäure überführt, wird sie selbst sauerstoffärmer und in niedere Oxydations-

*) Neben grossen Mengen der in Deutschland vorkommenden Pyrite (Eisenkiese) werden in der Rheingegend besonders viele kupferhaltige spanische Kiese verwendet, deren Kupfergehalt die Transportkosten deckt. In der Rheinprovinz und in Schlesien werden hauptsächlich Blenden geröstet und so zur Zinkgewinnung verwertet. Auch die schwefelhaltige Reinigungsmasse der Gasfabriken liefert nicht unbedeutende Mengen Schwefel. Amerika ist verhältnismässig arm an Schwefel und bezieht den meisten Schwefel aus Sicilien, die Pyrite aus Spanien.

stufen des Stickstoffes, sogenannte Stickstoffoxyde, übergeführt. Letztere haben aber die Eigenschaft, sofort wieder (leichter als das Schwefeldioxyd) Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, sich zu regenerieren und den aufgenommenen Sauerstoff wieder an die schweflige Säure zu übertragen, worauf die Sauerstoffaufnahme und -Abgabe seitens der Stickstoffoxyde fortdauert, solange eben Luft, Schweflige Säure und Wasserdampf in den Bleikammern vorhanden ist. Salpetersäure bezw. die anderen Stickstoffoxyde spielen hier die Rolle eines Sauerstoffüberträgers, und kann man auf diese Weise mit einer kleinen Menge Salpetersäure theoretisch eine unbegrenzte Menge Schwefelsäure herstellen; in der Praxis jedoch finden natürlich auch Verluste von Stickstoffoxyden statt, welche mit der fortschreitenden Technik verringert, aber nicht ganz verhindert werden können. In der richtigen Regelung des Zutrittes von Schwefeldioxyd, Wasserdampf und Luft sowie in der bestmöglichen Ausnützung der Stickstoffoxyde beruht die Hauptaufgabe der Technik der Schwefelsäurefabrikation. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefeldioxyd bilden sich Zwischenprodukte, nämlich zuerst Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfonsäure), $SO_2 + NO_2OH = SO_2\langle{}^{ONO}_{OH}$, welche dann durch Wasser in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zerlegt wird. $2\,SO_2\langle{}^{ONO}_{OH} + H_2O = 2\,SO_2\langle{}^{OH}_{OH} + N_2O_3$. Durch Aufnahme von Sauerstoff entsteht bei Gegenwart von wenig Wasser wieder Nitrosylschwefelsäure. $2\,SO_2 + N_2O_3 + H_2O + O_2 = 2\,SO_2\langle{}^{ONO}_{OH}$. Ist zu wenig Wasser vorhanden, so scheidet sich die Nitrosylschwefelsäure in Krystallen an den Wänden der Bleikammern ab (Bleikammerkrystalle). Um einem Verluste der Stickstofftrioxyde vorzubeugen, wird die aus den Bleikammern ausströmende Luft durch einen aus Bleiplatten gefertigten, mit Koakstücken, über welche beständig Schwefelsäure tropft, gefüllten Turm (sogenannter Gay-Lussac-Turm) geleitet, woselbst von der Schwefelsäure die Stickstoffoxyde absorbiert und in der Weise weiter verwertet werden, dass man sie in einen weiteren aus Bleiplatten gefertigten Turm (Glover-Turm) über Steine herabrieseln lässt und die Röst- oder Verbrennungsgase eines Schwefelofens entgegenleitet. Die auf solche Weise hergestellte Schwefelsäure (Kammersäure) sammelt sich flüssig, mit Wasser verdünnt, am Boden der Bleikammern an und wird von da abgelassen. Sie zeigt meist 50° Bé = 1,52 specifisches Gewicht mit 60 % H_2SO_4 und 40 % Wasser und wird zu gewissen Zwecken in den Schwefelsäurefabriken selbst zur Herstellung von künstlichem Dünger, Soda u. s. w. verwendet. Für den Transport jedoch wird sie nach ihrer vorhergegangenen Reinigung zuerst in Bleipfannen bis zu 60° Bé = 1,72 specifisches Gewicht und, da sie bei dieser Stärke das Blei angreift, zuletzt in grossen Platin-, vergoldeten Platin- oder in Glasgefässen

bis zu 65,5° Bé*) = 1,837 specifisches Gewicht, eingedampft; acidum sulfuricum crudum, sogenannte englische Schwefelsäure des Handels. Obgleich durch dieses Konzentrieren sich der Preis der Schwefelsäure erhöht, so ist dieselbe doch von Vorteil, da, abgesehen von dem unnötigen Transporte des in der Kammersäure vorhandenen Wassers die verdünnte Schwefelsäure bei kalter Jahreszeit viel leichter gefriert als eine konzentrierte, was oft ein Zerspringen der Gefässe veranlasst.

Der Versand dieser konzentrierten Schwefelsäure geschieht in grossen, 70—120 k fassenden, in Weidenkörben mit nassem Stroh verpackten Glasflaschen (Ballons), welche mit einem durch Schwefel verkitteten Pfropfe aus Steingutmasse und über diesem mit Lehm und einem darüber gebundenen Packtuche verschlossen sind, oder in ca. 500 k fassenden eisernen Fässern.**)

Die im Handel befindliche Schwefelsäure (auch Vitriolöl, konzentrierte Schwefelsäure genannt) besitzt meist ein specifisches Gewicht von 1,83—1,837 (= 65,5—66° Bé), was einem Gehalte von 91—94 % Schwefelsäurehydrat (SO_4H_2) entspricht. Sie stellt eine klare, schwere, ölartige, geruchlose, in reinem Zustande vollkommen farblose Flüssigkeit dar, welche durch hineinfallende organische Körper, Holz, Stroh, Staub gelblich bis bräunlich gefärbt wird. Wie aus dem specifischen Gewichte ersichtlich ist, wiegt 1 l dieser Schwefelsäure 1830 bis 1837 g, was zu beachten ist, da in vielen Vorschriften und Rezepten für Gewerbetreibende die Menge der Schwefelsäure in Litern angegeben ist. Von dem Gehalte einer Schwefelsäure überzeugt man sich durch die Ermittelung des specifischen Gewichtes mittels eines Aräometers.

Nachstehende Tabelle giebt über das den Aräometergraden entsprechende specifische Gewicht der Säure Auskunft. Hierbei ist zu beachten, dass die auf dem Aräometer verzeichnete Temperatur von meist 12—15° R. eingehalten, d. h. die zu prüfende Säure je nach Notwendigkeit durch Erwärmen oder Abkühlen auf die richtige Temperatur gebracht werden muss, um ein richtiges Resultat zu bekommen. Denn in einer wärmeren und damit dünneren Flüssigkeit sinkt das Aräometer tiefer ein, während in einer kälteren, dichteren Flüssigkeit dasselbe weniger tief einsinkt.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, und äussert sich diese Eigenschaft auch in ihrer ätzenden, entmischenden (wasserentziehenden) und zerstörenden Wirkung auf pflanzliche und tierische Stoffe. Sie ist deshalb mit grosser Vorsicht zu handhaben. Innerlich wirkt die Schwefelsäure ihrer ätzenden Wirkung wegen auf die Gewebe als Gift.***)

*) 487 k Schwefel (= 910 k Schwefelkies) und 40 k Salpetersäure liefern gegen 1555 k Schwefelsäure von 65,5° Bé. Daneben sind zur Bildung des nötigen Wasserdampfes pro Tag 280 k Steinkohle nötig.

**) Während verdünnte Schwefelsäure Eisen sehr leicht angreift unter Wasserstoffentwicklung, ist konzentrierte Schwefelsäure ohne Einwirkung auf dieses Metall.

***) Verbrennungen und Ätzungen mit anorganischen Säuren: Die Wirkungen der konzentrierten Säuren auf die Haut beruhen in erster Linie auf einer Wasserentziehung, welche die Gewebe erleiden, in zweiter Linie auf der Koagulation des Eiweiss und auf anderen molekularen Umsetzungen. Am stärksten wirkt die konzentrierte

Gehaltstabelle für Schwefelsäure, H_2SO_4.

Grade nach Beaumé's Aräometer	Specifisches Gewicht bei 15° C.	100 Gewichtsteile enthalten	1 Liter enthält bei 15° C.	Grade nach Béaumé's Aräometer	Specifisches Gewicht bei 15° C.	100 Gewichtsteile enthalten	1 Liter enthält bei 15° C.
1	1,007	1,9	0,019	35	1,320	41,6	0,549
2	1,014	2,8	0,028	36	1,332	43,0	0,573
3	1,022	3,8	0,039	37	1,345	44,4	0,597
4	1,029	4,8	0,049	38	1,357	45,5	0,617
5	1,037	5,8	0,060	39	1,370	46,9	0,642
6	1,045	6,8	0,071	40	1,383	48,3	0,668
7	1,052	7,8	0,082	41	1,397	49,8	0,696
8	1,060	8,8	0,093	42	1,410	51,2	0,722
9	1,067	9,8	0,105	43	1,424	52,6	0,749
10	1,075	10,8	0,116	44	1,438	54,0	0,777
11	1,083	11,9	0,129	45	1,453	55,4	0,805
12	1,091	13,0	0,142	46	1,468	56,9	0,835
13	1,100	14,1	0,155	47	1,483	58,3	0,864
14	1,108	15,2	0,168	48	1,498	59,6	0,893
15	1,116	16,2	0,181	49	1,514	61,0	0,923
16	1,125	17,3	0,195	50	1,530	62,5	0,956
17	1,134	18,5	0,210	51	1,540	64,0	0,990
18	1,142	19,6	0,224	52	1,563	65,5	1,024
19	1,152	20,8	0,239	53	1,580	67,0	1,059
20	1,162	22,2	0,258	54	1,597	68,6	1,095
21	1,171	23,3	0,273	55	1,615	70,0	1,131
22	1,180	24,5	0,289	56	1,634	71,6	1,170
23	1,190	25,8	0,307	57	1,652	73,2	1,210
24	1,200	27,1	0,325	58	1,671	74,7	1,248
25	1,210	28,4	0,344	59	1,691	76,4	1,292
26	1,220	29,6	0,361	60	1,711	78,1	1,336
27	1,231	31,0	0,382	61	1,732	79,9	1,384
28	1,241	32,2	0,400	62	1,753	81,7	1,423
29	1,252	33,4	0,418	63	1,774	83,9	1,492
30	1,263	34,7	0,438	64	1,796	86,3	1,554
31	1,274	36,0	0,459	65	1,819	89,5	1,623
32	1,285	37,4	0,481	65,5	1,830	91,8	1,679
33	1,297	38,8	0,503	65,8	1,837	94,5	1,735
34	1,308	40,2	0,526	66,0	1,842	100,0	1,842

Schwefelsäure, dann die Salpetersäure, am schwächsten wirkt die Salzsäure. Diese Säurewirkungen sind ähnlich den Verbrennungen in höherer Temperatur. Bei Verletzungen mit Säuren gilt es, so schnell als möglich die Wirkungen der Säure mit grossen Mengen Wasser zu unterbrechen. Die Wärme-Entwicklung bei der Mischung der Schwefelsäure mit Wasser kommt hier nicht in Betracht, denn Wärme wird auch entwickelt, wenn die Schwefelsäure das Wasser der Haut bindet. Hierauf wäscht man am besten mit einer Lösung von doppelkohlensaurem Natron, um die in den Poren zurückgebliebene saure Lösung zu entfernen. Bei ausgedehnten Verbrennungen kommt der Körper in ein warmes Bad, 29—30° R., um den Wärmeverlust des Körpers möglichst zu vermeiden. Bei leichterer Einwirkung verdünnter Säure kommt dann eine Lanolinsalbe, bei stärkeren Verbrennungen Bleiwasserverband in Betracht. Ist Säure aus Versehen getrunken worden, dann ist sofortiges reichliches Wassertrinken, unter Zusatz von Magnesiumkarbonat oder Natriumbikarbonat das einzig mögliche. Von der Schnelligkeit des Handelns hängt hier der Erfolg ab.

Kommt die Schwefelsäure mit Kleidungsstücken in Berührung, so entstehen Flecken und Löcher, indem die Stoffgewebe zerstört werden. Im Falle einer äusserlichen Überschüttung mit Schwefelsäure ist sofortiges Waschen mit viel Wasser angezeigt. Auf organische Stoffe wirkt die Schwefelsäure zerstörend, sie schwärzt die meisten derselben, indem sie unter Kohlenstoffausscheidung und Wasserentziehung deren Zusammensetzung ändert. Es darf also die Schwefelsäure, will man sie rein erhalten, nicht mit Holz, Kork und anderen organischen Substanzen in Berührung kommen, da sonst die Schwefelsäure gebräunt oder geschwärzt wird. Beim Erhitzen ist die Schwefelsäure unter Entwicklung weisser Dämpfe von Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid flüchtig. Es entweicht zuerst Wasser, dann Schwefelsäurehydrat, welches bei grösserer Hitze in Schwefelsäureanhydrid und Wasser zerfällt (dissociiert). Wird dieser Dampf in geeigneten Apparaten abgekühlt, so erhält man wieder Schwefelsäurehydrat. Auf diese Weise wird durch Destillation die gewöhnliche Säure des Handels gereinigt und erhält man dann die sogenannte chemisch reine Schwefelsäure (acidum sulfuricum purum). Die Flüchtigkeit in der Hitze giebt auch ein Mittel, etwaige Verunreinigungen der Schwefelsäure zu erkennen. Gute Handelsware soll, wenn eine bestimmte Menge in einem Schälchen unter einem Abzuge verdampft wird, nicht mehr als höchstens 0,1 % festen Rückstand hinterlassen, bestehend aus den zufälligen Verunreinigungen der Handelsschwefelsäure, welche sich mehr oder weniger darin vorfinden, z. B. Blei, Eisen, Kupfer u. s. w. Am wichtigsten ist die Verunreinigung mit Arsenik, von welchem oft bedeutende Mengen (in 100 Kilo 100 und mehr Gramm) vorhanden sein können, und die Schwefelsäure zu vielen Anwendungen, z. B. bei Entwicklung von Wasserstoff für Luftballons, für Accumulatorenfüllungen u. s. w. untauglich machen. Für diese Zwecke wird eine durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte Säure gereinigte Ware angewandt. Am arsenhaltigsten ist die aus Pyriten hergestellte Schwefelsäure, während die aus sicilianischem Schwefel erzeugte Säure nahezu arsenfrei ist. Kühlt man die Schwefelsäure unter 0° C. ab, so gefriert sie, indem sich das Schwefelsäurehydrat in, oft sehr grossen Krystallen ausscheidet.

Dieses Gefrieren findet in der Winterkälte sehr leicht statt, und entstehen daher oft Verluste, wenn die Säure im Freien oder in ungeheizten Lokalen im Winter aufbewahrt wird, da bei Eintritt wärmerer Witterung oder künstlichem Erwärmen die sich ausdehnenden Krystalle leicht die Gefässe zersprengen. Diese Eigenschaft der Schwefelsäure, in der Kälte zu krystallisieren und zwar um so leichter, je verdünnter dieselbe ist, wird fabrikmässig ausgebeutet, um durch künstliches Gefrierenlassen, Abgiessen und Ausschleudern der Krystalle aus einer verdünnteren Säure eine konzentriertere herzustellen. So wird z. B. 100prozentiges Schwefelsäuremonohydrat durch Ausfrierenlassen der gewöhnlichen Schwefel-

säure erhalten. Die Schwefelsäure dehnt sich in der Wärme verhältnismässig stark aus, weshalb Flaschen oder Ballons nie ganz, sondern höchstens zu $^4/_5$ ihres Rauminhaltes gefüllt sein sollen, um ein, bei eintretender Temperaturerhöhung erfolgendes Zerspringen zu vermeiden. Eine hervorragende Eigenschaft der Schwefelsäure ist ihre grosse Begierde, Wasser anzuziehen. In offenen Gefässen an der Luft stehen gelassen, kann sie das 4—5fache ihres Gewichtes Wasser aufnehmen. Sie wird daher als ein wirksames Trockenmittel benützt, indem man z. B. Gase durch Schwefelsäure leitet, um sie wasserfrei zu machen. In der Wärme leicht zersetzliche Substanzen werden getrocknet, indem sie dazu in einem geschlossenen Raume einige Zeit neben konzentrierte Schwefelsäure gestellt werden (Exsiccatoren). Im grossen wird sie auch angewandt zum Trocknen der Luft für Trockenräume u. s. w. Die Schwefelsäure muss daher stets in geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, soll sie nicht schwächer werden. Auf der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure beruht auch ihre heftige Einwirkung auf organische Körper. Indem nämlich die meisten dieser Körper neben Kohlenstoff Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, so entzieht die Schwefelsäure diese Elemente in dem Verhältnisse, als sie Wasser bilden, und eine kohlenstoffreiche Verbindung bleibt zurück. (Organische Körper verkohlen mit Schwefelsäure.) Unter anderem wird das angewendet zum Braunbeizen von Holz. Man bedient sich dieses Verhaltens der Schwefelsäure auch in der organischen Chemie, in der chemischen Technik, um durch Wasserabspaltung gewisse Verbindungen zu zersetzen und in die andere überzuführen.

Die Schwefelsäure ist nicht brennbar und unterhält das Brennen anderer Körper nicht. Sie ist daher selbst nicht feuergefährlich. Kommt es vor, dass z. B. auf dem Transporte Ballons zerplatzen, und die Säure mit Holz und Stroh, Sägespänen u. s. w. in Berührung kommt, so werden diese Stoffe zwar unter Erwärmung verkohlt, die Wärme steigert sich aber nicht bis zur Entzündungstemperatur. Eine Entzündung tritt nur dann ein, wenn die Schwefelsäure mit organischen Körpern bei Gegenwart von Salpeter oder Salpetersäure, Pikrinsäure, chlorsaurem Kalium u. dgl. in Berührung kommt. Mit Wasser mischt sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen, wodurch sich die verschiedensten Konzentrationsgrade herstellen lassen. Dabei findet eine grosse Wärmeentwicklung statt, welche sich beim Mischen der konzentriertesten Säure mit Wasser bis zum Kochen und Umherspritzen steigern kann. Man muss daher bei dieser in der Praxis so oft vorkommenden Arbeit mit Vorsicht verfahren, und zwar so, dass man die Säure in dünnem Strahle in das durch fortwährendes Umrühren mit einem Glasstabe bewegte Wasser einfliessen lässt. Am besten verwendet man hierzu Porzellan-, Blei- oder Steingutgefässe. Die grosse Erwärmung der Schwefelsäure beim Mischen mit Wasser rührt davon her, dass hier nicht nur eine einfache Lösung oder Verdünnung, sondern

eine wahre chemische Verbindung einer gewissen Menge Säure mit einer bestimmten Menge Wasser, eine Hydratbildung, stattfindet. Das einfache Hydrat der Schwefelsäure, welches in der Säure des Handels neben einer geringen Menge Wasser vorhanden ist (H_2SO_4), bindet noch 2 Moleküle Wasser, oder, mit anderen Worten, es nehmen 98 Teile Schwefelsäurehydrat noch 36 Teile Wasser auf. Dieses dreifache Hydrat, $H_2SO_4 + 3 H_2O$, wird auch in den verdünnten Schwefelsäuren existierend angenommen. Unter verdünnter Schwefelsäure versteht man ein Gemisch aus einem Teile konzentrierter Schwefelsäure und 5 Teilen Wasser (ca. 15–16 % Schwefelsäure, spec. Gew. 1,11—1,14). Während beim Mischen von Wasser mit Schwefelsäure eine bedeutende Wärme-Entbindung vor sich geht, findet beim Mischen von Schwefelsäurehydrat mit Schnee eine bedeutende Kälteerzeugung statt. Dieses Verhalten dient zur Hervorbringung niederer Temperaturen. 3 Teile Schnee, 1 Teil Schwefelsäure (zweites Hydrat) erzeugen eine Temperaturerniedrigung von — 32,5° C. Gleiche Teile Schnee und verdünnte Schwefelsäure, welche beide auf — 7° C. abgekühlt sind, erzeugen beim Mischen eine Temperatur bis — 50° C. Gleiche Wirkungen zeigt zerstossenes Eis, auch Glaubersalz. Dieser Vorgang ist so zu erklären, dass der Schnee der Schwefelsäure, nachdem dieselbe unter Wärme-Entwicklung zuerst Wasser gebunden hat, die zum Schmelzen, also zum Übergange aus dem festen in den flüssigen Zustand nötige Wärme entzieht und so die Temperaturerniedrigung erzeugt. Bei der Mischung der Schwefelsäure mit Wasser findet eine Verdichtung, eine Veringerung des Volumens statt, so dass, wie auch beim Mischen anderer Flüssigkeiten mit Wasser, z. B. Weingeist, das specifische Gewicht kein mittleres, durch Rechnung zu findendes ist, sondern durch direkte Versuche ermittelt werden muss. Vermischt man z. B. 50 l Wasser mit 50 l Schwefelsäure, so erhält man nicht 100 l verdünnte Schwefelsäure, sondern nur 97 l. Da es in der Praxis oft notwendig ist, schnell eine Schwefelsäure von bestimmtem specifischen Gewichte durch Mischen konzentrierter Säure mit Wasser herzustellen, so bedient man sich dazu gegenüberstehender Tabelle, welche angiebt, wie viel Wasser man zu 100 Gewichtsteilen Schwefelsäure von 66° Bé setzen muss, um eine Säure vom gewünschten specifischen Gewichte zu erhalten. Aus der früher gegebenen Tabelle (s. Seite 145) können dann die dem specifischen Gewichte entsprechenden Säureprozente ersehen werden. Die Schwefelsäure bildet mit Basen sehr beständige Salze, die schwefelsauren Salze oder Sulfate. Sie treibt fast alle anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus und dient daher zur Darstellung fast aller anderen Säuren. Die Schwefelsäure wirkt in der Konzentration, in welcher sie im Handel ist, bei gewöhnlicher Temperatur nur auf wenige Metalle oxydierend oder lösend ein. Daher können in der Kälte viele Operationen, wobei Schwefelsäure nötig ist, zum Vorteile der Technik in gusseisernen oder bleiernen Gefässen

100 Teile Schwefelsäure von 66° Beaumé geben mit folgenden Mengen Wasser verdünnt:	ein specifisches Gewicht von:	100 Teile Schwefelsäure von 66° Beaumé geben mit folgenden Mengen Wasser verdünnt:	ein specifisches Gewicht von:	100 Teile Schwefelsäure von 66° Beaumé geben mit folgenden Mengen Wasser verdünnt:	ein specifisches Gewicht von:	100 Teile Schwefelsäure von 66° Beaumé geben mit folgenden Mengen Wasser verdünnt:	ein specifisches Gewicht von:
5	1,838	47	1,576	89	1,413	310	1,172
6	1,835	48	1,570	90	1,410	320	1,167
7	1,831	49	1,564	91	1,407	330	1,163
8	1,827	50	1,558	92	1,404	340	1,158
9	1,822	51	1,552	93	1,401	350	1,155
10	1,816	52	1,547	94	1,398	360	1,152
11	1,810	53	1,542	95	1,395	370	1,149
12	1,804	54	1,539	96	1,392	380	1,146
13	1,798	55	1,535	97	1,390	390	1,142
14	1,792	56	1,531	98	1,388	400	1,138
15	1,788	57	1,527	99	1,386	420	1.132
16	1,782	58	1,523	100	1,384	440	1,127
17	1,774	59	1,519	105	1,373	460	1,124
18	1,766	60	1,515	110	1,363	480	1,118
19	1,758	61	1,511	115	1,353	500	1,113
20	1,751	62	1,507	120	1,343	550	1,105
21	1,743	63	1,503	125	1,335	600	1,096
22	1,735	64	1,500	130	1,328	650	1,089
23	1,727	65	1,496	135	1,320	700	1,083
24	1,720	66	1,492	140	1,312	750	1,078
25	1,713	67	1,488	145	1,305	800	1,073
26	1,707	68	1,482	150	1,298	850	1,069
27	1,700	69	1,480	155	1,291	900	1,066
28	1,693	70	1,476	160	1,285	950	1,062
29	1,686	71	1,472	165	1,278	1000	1,060
30	1,679	72	1,468	170	1,272	1100	1,054
31	1,672	73	1,464	175	1,267	1200	1,050
32	1,666	74	1,460	180	1,262	1300	1,048
33	1,658	75	1,457	185	1,256	1400	1,045
34	1,652	76	1,453	190	1,252	1500	1,042
35	1,646	77	1,450	195	1,247	1600	1,039
36	1,640	78	1,447	200	1,242	1700	1,037
37	1,634	79	1,443	210	1,234	1800	1,035
38	1,628	80	1,439	220	1,226	1900	1,033
39	1,623	81	1,436	230	1,218	2000	1,032
40	1,617	82	1,433	240	1,212	2500	1,025
41	1,611	83	1,430	250	1,206	3000	1,021
42	1,605	84	1,427	260	1,199	4000	1,016
43	1,599	85	1,425	270	1,193	5000	1,012
44	1,593	86	1,421	280	1,187		
45	1,587	87	1,418	290	1,182		
46	1,582	88	1,416	300	1,177		

vorgenommen werden, ohne dass diese Metalle merklich angegriffen werden. Zum Transporte aber eignen sich nur eiserne, nicht bleierne Gefässe, da durch letztere unter Umständen eine Wasserstoffentwicklung hervorgerufen wird. In der Wärme aber oder bei entsprechender Verdünnung auch in der Kälte wirkt die Schwefelsäure auf viele Metalle ein. Nur Platin und die Metalle der Platingruppe, ferner Gold,

Chrom, Didym, Titan, Wolfram und Tantal werden nicht gelöst. Die wasserzersetzenden Metalle lösen sich dabei unter Entbindung von Wasserstoff, die übrigen Metalle unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in der Säure auf. So lösen sich Aluminium, Magnesium, Eisen, Zink (langsam Nickel, Kobalt und Kadmium) in der verdünnten Schwefelsäure in der Kälte, indem sie an Stelle des Wasserstoffes der Säure treten, welcher als Gas entweicht, zu schwefelsauren Salzen, schwefelsaurem Aluminium oder Aluminiumsulfat, schwefelsaurem Zink oder Zinksulfat. (Die Sulfate der Schwermetalle nennt man seit langem auch Vitriole [z. B. Zinkvitriol u. s. w.]) $H_2SO_4 + Zn = H_2 + ZnSO_4$. Silber, Kupfer, Quecksilber und Wismut hingegen wirken erst beim Erwärmen mit der konzentrierten Schwefelsäure, entziehen derselben Sauerstoff, wodurch sie selbst zu, in der übrigen Schwefelsäure sich lösenden Oxyden, schwefelsaurem Silber oder Silbersulfat, schwefelsaurem Kupfer oder Kupfersulfat (Kupfervitriol), die Schwefelsäure selbst aber zu Schwefeldioxyd reduziert wird. $2\,Ag + 2\,H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$. Auf diesem Vorgange beruht die Herstellung von Schwefeldioxyd. $Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$. Leicht löst die Schwefelsäure die Metalloxyde. Das Verhalten der Schwefelsäure den Metallen gegenüber wird in der Technik in ausgedehnter Weise benützt.

So bedient man sich der Schwefelsäure zum Blankmachen der Metalle (Beizen oder Dekapieren), z. B. von Kupfer, Messing, da die Säure in der Kälte schwierig die Metalle, leicht aber deren Oxyde auflöst, so z. B. in der Galvanoplastik, in Emailierwerken, bei der Verzinnung und Verzinkung des Eisens, zum Blankmachen von Zink (Verdünnung 1:20), von Eisen und Stahl (Verdünnung 1—5:100), zum Beizen von Eisenguss, zur Herstellung der sogenannten Gelb-Brenne, ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure für das Beizen von Messing, zum Weisssieden von Silbergeräten u. s. w. Im grossen wird die Schwefelsäure auch angewandt zur Entsilberung der Kupfererze und des Schwarzkupfers, sowie zur Affinierung des Silbers und zur Gewinnung des im Silber vorhandenen Goldes in den Münzstätten, zur Soda- und Pottaschefabrikation, zur Herstellung der Salpetersäure, der Phosphorsäure aus Knochen, zur Herstellung künstlichen Düngers, der Borsäure aus Boracit oder Borax, der Essigsäure aus essigsaurem Natron oder Kalk, der schwefligen Säure, der Kohlensäure zur Herstellung künstlicher Mineralwässer aus Dolomit oder Marmor, der Citronen- und Weinsäure aus citronen- und weinsaurem Kalk, der Stearinsäure, der Pikrinsäure, des Phosphors, des Wasserstoffes und überhaupt der wichtigsten Salze, welche in der Industrie Anwendung finden, z. B. Alaun, Glaubersalz, schwefelsaure Thonerde, Kupfer-, Eisen- und Zinkvitriol, schwefelsaurem Ammonium, zur Herstellung von Glycerin, von Pergamentpapier, von Nitrocellulose und Stärkezucker, zum Raffinieren von Ölen, z. B. Rüböl, Petroleum, in der Sprengstoff- und Teerfarbenfabrikation, in der Bleicherei und Färberei, Wichsefabrikation u. s. w.

Der wirtschaftliche Wert der Schwefelsäure mag ersehen werden aus der Angabe, dass in Deutschland allein per Jahr ca. 400,000 Tonnen (1 Tonne = 1000 Kilo) erzeugt werden (in ca. 76 Fabriken) mit einem Werte von ca. 14 Millionen Mark. In England wird ungefähr das Dreifache hergestellt. Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, hat also 2 durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome und liefert daher, je nach-

dem ein Atom Wasserstoff oder beide Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden, 2 Reihen von Salzen.

$$S\begin{array}{l}=O\\=O\\-OH\\-OH\end{array}\quad S\begin{array}{l}=O\\=O\\-OK\\-OH\end{array}\quad S\begin{array}{l}=O\\=O\\-OK\\-OK\end{array} = SO_4H_2.\ SO_4HK.\ SO_4K_2.$$

Das Salz mit 2 Atomen Kalium ist das normale Kaliumsulfat, sogenanntes neutrales Salz; das Salz mit einem Atom Kalium ist das primäre, sogenannte saure Kaliumsulfat. Die schwefelsauren Salze der Alkalien und der meisten Metalle sind, ausgenommen Bleisulfat und Merkurosulfat, in Wasser löslich. Die Salze der Erdalkalien sind unlöslich (schwefelsaurer Baryt) oder schwer löslich (schwefelsaurer Kalk und Strontian). Die Schwefelsäure wird an ihrer Eigenschaft, andere Säuren aus ihrer Verbindung frei zu machen und organische Substanzen zu verkohlen, leicht erkannt. Mit Barytsalzen erzeugt Schwefelsäure in Säuren unlösliches weisses schwefelsaures Baryum, Barytsulfat (Erkennung und quantitative Bestimmung der Schwefelsäure, umgekehrt auch des Baryums), $H_2SO_4 + BaCl_2 = 2\,HCl + BaSO_4$. Durch feuerbeständige Säuren, z. B. Phosphorsäure, wird die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben. Mit Kohle geglüht, werden die Sulfate in Schwefelmetalle (Sulfide) übergeführt, von denen die in Wasser löslichen auf blankes Silberblech gebracht und mit Wasser angefeuchtet, einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber erzeugen (Hepar-Probe). Reine Schwefelsäure muss vollständig flüchtig sein, mit Wasser verdünnt, darf beim Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Färbung oder Fällung entstehen (Arsen, Blei und andere Metalle), mit Eisenvitriollösung überschichtet, darf dieselbe an der Berührungsfläche keine braune Zone geben (Prüfung auf Stickstoffverbindungen).

Pyroschwefelsäure (Dischwefelsäure). — $S_2O_7H_2 = SO_4H_2.SO_3$.

Diese Säure, welche man als Lösung von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäurehydrat betrachten kann, entsteht, wenn zwischen 2 Schwefelsäuremolekülen ein Molekül Wasser austritt (Anhydridbildung). $2\,H_2SO_4 = H_2O + H_2S_2O_7$. Diese Säure ist der Hauptbestandteil der sogenannten rauchenden Schwefelsäure (acidum sulfuricum fumans), des sogenannten Nordhäuser Vitriolöl's oder des rauchenden Vitriolöls. Ihre Herstellung beruht auf dem Verhalten der schwefelsauren Salze in der Hitze. Die neutralen, wasserfreien schwefelsauren Salze der Metalle, z. B. schwefelsaures Eisenoxyd, sowie auch die doppelschwefelsauren Salze (Bisulfate) der Alkalien und alkalischen Erden, z. B. Kaliumbisulfat, geben in der Glühhitze Schwefeltrioxyd ab.

Leitet man diesen Dampf in konzentrierte Schwefelsäure, so erhält man die rauchende Schwefelsäure. Enthalten die zur Destillation verwendeten Sulfate noch Wasser, so destilliert ein Gemisch von Anhydrid und Hydrat, die rauchende Schwefelsäure selbst. Auf diese Weise wird schon lange im grossen die rauchende Schwefelsäure, früher in Nordhausen, jetzt in Böhmen dargestellt, indem meist aus Vitriolschiefer hergestellter Eisenvitriol zum Teil entwässert und durch Rösten oxydiert wird und beim Erhitzen in irdenen Retorten rauchende Schwefelsäure abgiebt. $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3$. Das hierbei in den Retorten zurückbleibende schön rote Eisenoxyd wird nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen als sogenanntes caput mortuum, als Poliermittel und Malerfarbe verwendet. Beim Erhitzen der rauchenden Schwefelsäure geht zuerst Schwefeltrioxyd in Gasgestalt fort und kann in abgekühlten Vorlagen als schneeartige Masse erhalten werden. Die rauchende Schwefelsäure ist meist hell- bis dunkelbraun, von öliger, dickflüssiger Konsistenz von einem specifischen Gewichte von 1,86—1,89. Ihr Wert beruht auf dem Gehalte von Schwefeltrioxyd, nach dem sie auch gekauft wird. Sie enthält meist 19—20 % Schwefeltrioxyd. An der Luft raucht sie stark, indem das abdunstende Schwefeltrioxyd mit dem in der Luft enthaltenen Wasserdampf Nebel bildet. Bei Abkühlung erstarrt diese Säure fast noch leichter als die gewöhnliche Schwefelsäure; es gilt daher alles bei der Schwefelsäure hierüber Gesagte, ebenso, was die Wasseranziehung betrifft. Die Pyroschwefelsäure ist wie die Schwefelsäure zweibasisch. Mit Wasser geht sie in die gewöhnliche Schwefelsäure über. Ihre Salze erhält man durch Erhitzen der primären Sulfate. $2\,SO_4KH = S_2O_7K_2 + H_2O$. Angewandt wird die rauchende Schwefelsäure zur Auflösung des Indigo (1 Teil Indigo, 4 Teile Säure) in der Färberei, Hutfabrikation, zum Reinigen des Ozokerits, von Torf- und Braunkohlenteerölen, in der Farbentechnik zum Überführen organischer Farbstoffe in Sulfosäuren, zur Herstellung von Nitrokörpern u. s. w.

Beim Auflösen von Schwefel in Schwefelsäureanhydrid erhält man eine blaue Verbindung, das Schwefelsesquioxyd, S_2O_3. Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure entsteht Überschwefelsäure, SO_4H, Schwefelheptoxyd (S_2O_7). Dieses zeigt ähnliche Oxydationswirkungen wie das Wasserstoffsuperoxyd (s. auch Überschwefelsaures Ammonium). Der Schwefel bildet mit Sauerstoff auch Säuren, welche 2 oder mehr Atome Schwefel enthalten (Polythionsäuren)*) im Gegensatze zu den Monothionsäuren. Wie bei der Anlagerung eines Atomes Sauerstoff an die schweflige Säure Schwefelsäure entsteht, so erhält man bei der Anlagerung eines Atomes Schwefel an die schweflige Säure die Thioschwefelsäure,

*) Von πολύς, „viel" und θεῖον, „Schwefel".

$$S\begin{array}{l}=O\\=O\\-H\\-OH\end{array} + S = S\begin{array}{l}=O\\=O\\-SH\\-OH\end{array} = S_2O_3H_2$$

Thioschwefelsäure. — Unterschweflige Säure. $S_2O_3H_2$.

Acidum hyposulfurosum (dithionige Säure).

Diese Säure ist nicht im freien Zustande, sondern nur in ihren Salzen (Hyposulfite) bekannt. Durch Säuren aus ihren Salzen freigemacht, zerfällt sie gleich in Schwefel, Schwefeldioxyd und Wasser. $S_2O_3Na_2 + 2HCl = 2NaCl + S_2O_3H_2$. — $S_2O_3H_2 = S + SO_2 + H_2O$. Die unterschwefligsauren Salze (s. bei Natrium), welche eine grosse Bedeutung für die Technik haben und in grossen Massen, besonders als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation, erhalten werden, erhält man beim Kochen von schwefligsauren Salzen mit Schwefel. $SO_3Na_2 + S = S_2O_3Na_2$. Die Hyposulfite entwickeln mit Schwefelsäure unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel, Schwefeldioxyd. Aus Silberlösungen scheiden sie weisses Silberhyposulfit ab, das sich unter Bildung von schwarzem Schwefelsilber zersetzt. Die Hyposulfite entfärben Jodlösung unter Bildung von tetrathionsauren Salzen. $2S_2O_3Na_2 + 2J = 2NaJ + S_4O_6Na_2$. Diese Reaktion dient zur quantitativen Bestimmung von Jod einerseits, von Hyposulfiten andererseits. Es existieren ferner noch folgende Polythionsäuren: Dithionsäure, $S_2O_6H_2$. Ihr Mangansalz entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in in Wasser suspendiertes, fein verteiltes Mangansuperoxyd. $MnO_2 + 2SO_2 = S_2O_6Mn$. Das Mangansalz wird mit Barytwasser in das entsprechende Baryumsalz übergeführt, und dieses mit Schwefelsäure zersetzt. Im Vacuum konzentriert, hat die Säure ein specifisches Gewicht von 1,347. Die Trithionsäure, $S_3O_6H_2$, entsteht durch Erhitzen von primärer Kaliumsulfitlösung mit Schwefel. $6SO_3HK + 2S = 2S_3O_6K_2 + S_2O_3K_2 + 3H_2O$. Die Salze der Tetrathionsäure, $S_4O_6H_2$, entstehen bei Einwirkung von Jod auf Thioschwefelsäure (s. diese). Pentathionsäure, $S_5O_6H_2$, ist wenig gekannt. Die Polythionsäuren sind zweibasisch und geben lösliche Barytsalze (Unterschied von Schwefelsäure).

Selen und Tellur geben den Schwefelverbindungen sehr ähnliche Sauerstoffverbindungen, die auf analoge Art erhalten werden. Selendioxyd, SeO_2 (Selenigsäureanhydrid), selenige Säure, SeO_3H_2 (deren Salze Selenite), Tellurdioxyd, TeO_2, Tellurigesäureanhydrid, tellurige Säure (TeO_3H_2) (deren Salze Tellurite), Selensäure, SeO_4H (deren Salze Selenate), Tellursäure, TeO_4H_2 (deren Salze Tellurate).

Wasserstoffverbindungen des Stickstoffes.

Ammoniak.

Ammonium causticum. — Liquor ammonii caustici. — NH_3.

Molekulargewicht: $NH_3 = 17$.

Das Ammoniak ist in der Natur nirgends in grosser Menge, aber in geringer Menge sehr verbreitet, teils als solches, teils in Form seiner Salze vorhanden. Wir finden es als Produkt der Fäulnis*) stickstoffhaltiger Substanzen (Eiweisskörper, Harn u. s. w., daher der ammoniakalische Geruch der Abortgruben und des Pferdemistes) im Boden, in der Luft und in der Ackererde, und zwar als kohlensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Ammonium. Aus der Luft kommt es durch Niederschläge, Regen u. s. w. zur Erde. Im menschlichen Organismus ist es in sehr geringer Menge in den Darmgasen, im Harn und in der Ausatmungsluft vorhanden.

Fast aller in den Pflanzenstoffen und damit auch in den Tierorganismen befindlicher Stickstoff (Eiweisskörper u. a.) wird von den Pflanzen in Form von Ammoniak oder Salpetersäure (siehe bei Stickstoff) aufgenommen. Ammoniak ist daher ein wichtiges Pflanzennahrungsmittel, daher der Düngerwert von Mist, Abortgrubeninhalt und Ammoniaksalzen. Der Ammoniakgehalt der Luft ist sehr verschieden und beträgt nur Hundertstel von Milligrammen pro Kubikmeter.

Das Ammoniakmolekül besteht aus einem Atom Stickstoff und 3 Atomen Wasserstoff. Ein Liter Stickstoff und 3 Liter Wasserstoff vereinigen sich zu 2 Liter Ammoniak, NH_3, oder 14 Gewichtsteile Stickstoff mit 3 Gewichtsteilen Wasserstoff zu 17 Gewichtsteilen Ammoniak. In 100 Teilen Ammoniak sind 82,35 Gewichtsteile Stickstoff und 17,65 Gewichtsteile Wasserstoff enthalten. Die Bildungsweisen des Ammoniaks sind mannigfach. Die direkte Vereinigung von Stickstoff mit Wasserstoff findet nicht unmittelbar beim Mischen dieser Gase, sondern erst unter dem Einflusse elektrischer Entladungen statt. Ammoniak bildet sich durch die Wirkung elektrischer Funken auf feuchte Luft in Form von salpetersaurem Ammonium; $N_2 + O + 2\,H_2O = NO_3NH_4$. Beim Verdunsten des Wassers, bei jeder Verbrennung, beim Rosten des Eisens entstehen kleine Mengen Ammoniumnitrit. Diese stets stattfindenden Vorgänge, besonders aber die fortwährend vor sich gehende Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Körper, sind die hauptsächlichste Quelle der Ammoniakbildung in der Natur. Ammoniak bildet sich ferner beim Auflösen einiger Metalle,

*) Fäulnis ist wesentlich von der Verwesung (s. S. 48), welche unter reichlicher Sauerstoffzufuhr vor sich geht, verschieden. Bei der Fäulnis werden unter dem Einflusse von Bakterien und Wasser die organischen Stoffe besonders in Fettsäuren, Ammoniak, Trimethylamin u. s. w. gespalten.

z. B. Zinn in verdünnter Salpetersäure, indem durch den nascierenden Wasserstoff ein Teil der Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird. $NO_3H + 4 H_2 = NH_3 + 3 H_2O$. Zur Gewinnung des Ammoniaks dient seit langem die trockene Destillation organischer Substanzen. Trockene Destillation heisst man die Erhitzung fester organischer Körper, z. B. Holz, Kohlen u. s. w. unter Abschluss der Luft in eisernen oder thönernen Retorten, wobei der betreffende Körper in einfachere Verbindungen zerfällt, die vorhandenen Elemente sich zu anderen Verbindungen umlagern. Früher wurde hierzu fast auschliesslich der Kamelmist angewandt und hierbei das wichtigste Ammoniaksalz, der Salmiak (Chlorammonium, s. d.) gewonnen. Heute wird fast alles Ammoniak als Nebenprodukt der trockenen Destillation der Steinkohlen (Leuchtgasbereitung, s. d., und Verkockung der Steinkohle) im sogenannten Gaswasser, neben Leuchtgas und Teer gewonnen. Die Steinkohle enthält den Stickstoff (ca. 1—2 %) längst vergangener Pflanzenvegetationen und giebt denselben bei der trockenen Destillation in Form von Ammoniak ab. Auch wird Ammoniak als Nebenprodukt aus den mit Steinkohle erzeugten Hochofengasen erhalten. Zur Darstellung des Ammoniak's im grossen wird das Gaswasser unter Zusatz von Kalk, welcher etwa vorhandene Ammoniaksalze zersetzt und Ammoniak frei macht, in eigenen Kolonenapparaten erhitzt. Das flüchtige Ammoniak wird dann entweder in Wasser oder in Säure eingeleitet, je nachdem man Salmiakgeist oder Ammoniaksalze (Salmiak oder schwefelsaures Ammonium) erhalten will. Zur Darstellung des Ammoniaks im kleinen erhitzt man ein Gemisch aus 20 Teilen Kalkhydrat, 10 Teilen Ammoniumchlorid und 20 Teilen Wasser in einem Gasentwicklungsapparate. Das beim Erwärmen entweichende Gas lässt man zuerst durch eine, wenig Wasser enthaltende Waschflasche streichen und leitet dann das Gas in eine ca. 20 Teile enthaltende Waschflasche, welche durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt wird. Man erhält auf diese Weise eine gesättigte Lösung von Ammoniak (Ammoniaklösung oder Salmiakgeist), liquor ammonii caustici. Im Gasentwicklungsapparate bleibt eine Lösung von Chlorcalcium mit überschüssigem Kalkhydrate zurück.*) Hierbei ist zu bemerken, dass das Gasleitungsrohr bis auf den Boden der Auffangflasche geführt wird, da die entstehende Ammoniaklösung leichter als Wasser ist. $2 NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2 H_2O + 2 NH_3$. Bequem entwickelt man Ammoniakgas für Experimentier- und Laboratoriumszwecke durch einfaches Erwärmen von käuflichem, billig zu erhaltenden stärkstem Salmiakgeist, der beim Erwärmen alles Ammoniakgas abgiebt. Soll das Gas getrocknet werden, so leitet man es durch eine mit Ätzkalk gefüllte

*) Den Kolbeninhalt kann man filtrieren und so aus dem Filtrate nach dem Eindampfen Chlorcalcium erhalten. Dabei muss kurz nach der Beendigung der Gasentwicklung warmes Wasser in den Gasentwicklungskolben gebracht werden, da sonst das Chlorcalcium krystallisiert und durch stattfindende Volumvergrösserung den Kolben zersprengt.

Flasche (Chlorcalcium ist hierzu nicht geeignet, weil dasselbe reichlich Ammoniakgas absorbiert). Will man das Ammoniakgas als solches auffangen, so kann man hierzu nicht Wasser als Sperrflüssigkeit verwenden, da in demselben das Ammoniak reichlich löslich ist, sondern man muss hierzu Quecksilber verwenden. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechendem, charakteristischem Geruche; seine Gasdichte beträgt (Wasserstoff = 1) 8,5, (Luft = 1) 0,589. Ein Liter Ammoniak wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 0,76148 g. Bei einem Drucke von 6,5 Atmosphären bei 10° C. (bei Abkühlung unter gewöhnlichem Druck) wird das Ammoniakgas zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei —80° C. erstarrt. Das verflüssigte Ammoniakgas ist in schmiedeisernen Flaschen im Handel. Es vergast beim Aufheben des Druckes sehr schnell, und bindet dabei sehr viel Wärme, welche der Umgebung entnommen wird. Es entsteht somit eine grosse Verdunstungskälte, worauf die Anwendung des flüssigen Ammoniaks zur künstlichen Eisbereitung beruht (Eismaschine von Carré und Ammoniakmaschine von Linde). Das Ammoniakgas reizt die Augen zu Thränen, ist nicht atembar und greift die Atmungsorgane stark an. In sehr verdünntem Zustande kann es jedoch ohne Nachteil eingeatmet werden. Ammoniak wirkt ätzend und ist ein Reizmittel für die Hautnerven. In Wasser ist das Ammoniak reichlich löslich. 1 Volumen Wasser absorbiert bei 0° C. und 760 mm Druck 1050 Volumina (= 877 Gewichtsteile), bei 15° C. 730 Volumina Ammoniak. Bringt man ein mit Ammoniakgas gefülltes Gefäss oder eine Glasröhre mit dem offenen Ende in Wasser, so stürzt das Wasser mit Heftigkeit in dieselbe, indem infolge der raschen Absorption des Ammoniakgases durch Wasser ein luftleerer Raum entsteht. Die gesättigte wässerige Lösung enthält ca. 30 % Ammoniak (spec. Gew. 0,897). Die wässerige Lösung des Ammoniaks, welche alle Eigenschaften des freien Ammoniaks besitzt, heisst im gewöhnlichen Leben Salmiakgeist.*) Diese Lösung ist leichter als Wasser und zwar um so leichter, je grösser der Ammoniakgehalt ist. Im Handel sind hauptsächlich Lösungen vom specifischen Gewichte 0,91 mit 25 % Ammoniak und mit dem specifischen Gewicht 0,96 mit ca. 10 % Ammoniakgehalt. Zur schnellen Ermittelung des Gehaltes eines Salmiakgeistes an Ammoniak dient gegenüberstehende Tabelle.

Beim Gebrauche dieser Tabelle wird die gefundene Temperatur durch die beistehenden Korrektionsziffern, welche hinzuzuzählen oder abzuziehen sind, auf die Normaltemperatur von 15° C. gebracht. Wäre z. B. das specifische Gewicht eines Salmiakgeistes bei 13 C. zu 0,90 gefunden, so ist das wahre specifische Gewicht desselben bei 15° C. 2 × 0,00057 = 0,001, hiermit 0,9 — 0,001 = 0,899. Hierzu bedient man sich des Beaumé'schen Aräometers für leichtere Flüssigkeiten, dessen Skala so hergestellt ist, dass der Punkt, in welchem dasselbe in Wasser einsinkt, mit 10°, der Punkt, in dem das Aräometer in einer 10prozentigen Kochsalzlösung einsinkt, mit 0° C. bezeichnet wird. Die so erhaltenen Grade werden nach oben fortgesetzt.

*) Nicht zu verwechseln mit Salmiak d. i. Chlorammonium.

Tabelle der specifischen Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° C.

Spec. Gew. bei 15° C.	Prozente NH_3	Korrektur des spec. Gew. für + 1°.
0,978	5,3	0,00023
976	5,8	24
974	6,3	24
972	6,8	25
970	7,31	25
968	7,82	26
966	8,33	26
964	8,84	27
962	9,35	28
960	9,91	29
958	10,47	30
956	11.03	31
954	11,06	32
952	12,17	33
950	12.74	34
948	13,31	35
946	13,88	36
944	14,46	37
942	15,04	38
940	15,63	39
938	16,22	40
936	16,82	41
934	17,42	41
932	18,03	42
930	18,64	42
928	19,25	43
926	19,87	44
924	20,49	45
922	21,12	46
920	21,75	47
918	22,39	48
916	23.03	49
914	23,68	50
612	24,33	51
910	24,99	52
908	25,65	53
906	26,31	54
904	26,98	55
902	27,65	56
900	28,83	57
898	29,01	58
896	29,69	59
894	30,37	60
892	31,05	60

Ausser Ammoniak enthält der käufliche Salmiakgeist oft organische und teerige Produkte, wodurch er unangenehmen Geruch und eine gelbe bis braune Farbe erhält. Die gelbe Farbe tritt in dem frisch bereiteten Produkte nicht auf, entwickelt sich erst mit der Zeit, besonders am Lichte, aus den empyreumatischen Substanzen. Der Salmiakgeist wurde früher hauptsächlich durch Destillation von Salmiak, Wasser und Kalk dargestellt, gegenwärtig aus dem Gaswasser direkt durch ein- oder zweimalige Destillation.

Geringere Mengen von Salmiakgeist werden in gut verschlossenen Glasballons, welche nie ganz gefüllt sein dürfen, und an kühlen Orten aufbewahrt werden sollen, um schädlichen Gasdruck und Entwicklung von Ammoniak zu vermeiden, aufbewahrt und versandt. Grössere

Mengen Salmiakgeist werden in eisernen Fässern transportiert, in welchen er jedoch durch Eisenoxyd getrübt wird, weshalb sich eiserne Gefässe nur für technischen Salmiakgeist eignen. Reiner Salmiakgeist wird auch in verzinnten Eisenfässern aufbewahrt.

Eine gesättigte Lösung von Ammoniak in Weingeist ist unter dem Namen Liquor ammonii Dzondii im Handel. Konzentrierter Salmiakgeist, auf die Haut gebracht, wirkt ätzend und brennend, verdünnter dagegen ist ohne schädliche Wirkung auf die Haut und die Gewebe. Das Ammoniak besitzt stark basische Eigenschaften, verändert Pflanzenfarben (gerötetes Lakmuspapier wird gebläut, Curcumapapier gebräunt), bildet mit Säuren Salze, wobei eine einfache Addition des Ammoniaks an den Säurewasserstoff stattfindet ohne Wasserabspaltung. $HCl + NH_3 = NH_4Cl$; $H_2SO_4 + 2\ NH_3 = SO_4(NH_4)_2$. Die in diesen Salzen enthaltene Gruppe NH_4 ist in freiem Zustande nicht bekannt. Dieselbe verhält sich ganz wie ein einwertiges Metall, z. B. Kalium oder Natrium. Man nennt diese Atomgruppe NH_4, Ammonium, die Salze Ammoniumsalze, also $ClNH_4$ Chlorammonium, $SO_4\ (NH_4)_2$ Ammoniumsulfat. Auch kann man die wässerige Lösung des Ammoniakgases in Wasser als Ammoniumhydroxyd auffassen, NH_4OH (wie z. B. Natriumhydroxyd, $NaOH$), welches beim Erwärmen in Wasser und Ammoniak zerfällt. $NH_4OH = NH_3 + H_2O$. Aus den Ammoniumsalzen wird das Ammoniak durch starke Basen verdrängt und frei gemacht. Ammoniumsalze entwickeln daher auf Zugabe von z. B. Kalkhydrat oder Kalilauge, Ammoniak. $NH_4Cl + KOH = NH_3 + KCl + H_2O$. In der Glühhitze wird Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt. Ammoniak brennt an der Luft nicht, wohl aber im Sauerstoff mit gelber Flamme unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumnitrit. $2\ NH_3 + 3\ O = N_2 + 3\ H_2O$. Eine glühende Platinspirale, in Ammoniakgas getaucht, bewirkt die Verbrennung des Ammoniaks und glüht durch die dabei erzeugte Wärme weiter. Gleichzeitig bilden sich Nebel von Ammoniumnitrit, NH_4NO_2, und Ammoniumnitrat, NH_4NO_3. Ammoniak, in die Nähe von flüchtigen Säuren, z. B. Salzsäure, Essigsäure, gebracht, bildet weisse Nebel infolge der Bildung von Ammoniumsalzen. Infolgedessen beschlagen sich Säuregefässe durch Ammoniakaufnahme aus der Luft mit weissen Beschlägen der entsprechenden Ammoniumsalze.

Das Ammoniak findet eine ausgedehnte Anwendung zur Erzeugung künstlicher Kälte (flüssiges Ammoniak), zur Herstellung der Ammoniumsalze (Salmiak, schwefelsaures Ammonium, salpetersaures Ammonium u. s. w.), von denen der erstere besonders beim Verzinken und Löten, als Erregungsflüssigkeit für galvanische Elemente (Haustelegrephen, Telephon, Leclanché-Elemente), das schwefelsaure Ammonium aber in grosser Menge zur Herstellung künstlicher Düngmittel verwendet wird. Das kohlensaure Ammoniak dient als Backpulver (Hirschhornsalz), zur Erzeugung der Soda (Ammoniaksodaprozess), für Wollwäschereien, zur Herstellung von Gummihohlwaren, der Salmiakgeist zur Entfernung von Säureflecken durch Neutralisation, als Gegenmittel bei Insektenstichen (Neutralisation der durch den Stich in die Wunde gebrachten Ameisensäure), in chemischen Wäschereien, da derselbe die Gewebe nicht angreift, hauptsächlich in Verbindung mit Öl-

säure zur Wollwäscherei, zur Herstellung von Fleckenwässern für zarte Gewebe (100 Teile Benzin, 25 Teile Weingeist, 5 Teile Salmiakgeist u. s. w.), ferner in der Färberei und im Zeugdrucke, in der Farbenfabrikation (Kochenille, Karmin), in der Teerfarbenfabrikation, in der Medizin äusserlich und als Riechmittel u. s. w. Salmiakgeist ist auch ein gutes Lösungsmittel für Schellak und andere Harze, ebenso für Kaseïn, welche Lösungen in der Technik vielfach angewendet werden.

Aus Metallsalzlösungen fällt Ammoniak Metallhydroxyde. Kupfersalze werden von Ammoniak mit lasurblauer Farbe gelöst. Ammoniaksalze sind daran leicht erkennbar, dass sie flüchtig sind und mit starken Basen Ammoniakgas entwickeln, welches befeuchtetes rotes Lakmuspapier oder Curcumapapier bläut bezw. bräunt, welche Färbungen beim Erwärmen dieser Papiere wieder verschwinden (Unterschied von fixen Basen.) Sehr geringe Mengen Ammoniak geben mit Nessler'schem Reagens eine gelbe Färbung. $4 (HgJ_2KJ) + 6 KOH + 2 NH_3 = 4 H_2O + 10 KJ + 2 (HgJNH_2HgO)$ (Oxydimerkuriammoniumjodid). Reiner Salmiakgeist muss vollständig flüchtig sein, seine Lösung darf weder auf Zusatz von Schwefelwasserstoff (Metalle) noch durch Zusatz von Kalkwasser (Kohlensäure) oder oxalsaurem Ammoniak (Kalk) verändert werden, auch nach der Neutralisation mit Salpetersäure sich nicht rot färben (Teerfarbstoffe) und in dieser Lösung weder durch salpetersaures Silber (Chloride), noch durch Baryumchlorid (Sulfate) verändert werden. Organische Stoffe, z. B. Kork, werden von Salmiakgeist zerstört, welche demselben eine gelbe Farbe erteilen. Reiner Salmiakgeist darf daher nie in Flaschen mit Korkstöpsel aufbewahrt werden. Ammoniumsalze s. bei den Metallen. Diese, hauptsächlich aus dem Gaswasser erhalten, bilden neben dem Chilisalpeter die wichtigste Stickstoffquelle für die Landwirtschaft. Im Ammoniak sind die 3 Affinitäten des Stickstoffes mit Wasserstoff gesättigt; NH_3. — Die Verbindung des Stickstoffes mit 2 Atomen Wasserstoff, wobei eine Wertigkeit des Stickstoffes ungesättigt bleibt, wird Amid genannt, NH_2, kann im freien Zustande aber nicht bestehen und ist nur in Verbindungen bekannt. Das Amid spielt bei den Kohlenstoffverbindungen eine grosse Rolle. Lagern sich 2 Amidgruppen aneinander, so entsteht das Diamid, N_2H_4 ($H_2N — NH_2$) oder Hydrazin. Dasselbe entsteht durch Behandlung der Diamidverbindungen mit Alkali und ist ein dem Ammoniak sehr ähnliches Gas. Es bildet Salze und reduziert Silber- und Kupferverbindungen.

Hydroxylamin. — NH_2OH.

Molekulargewicht: $NH_2OH = 33$.

Das Hydroxylamin ist nur in wässeriger Lösung und in Form seiner Salze bekannt. Es entsteht bei der Reduktion von salpetersaurem Äthyläther mit Zinn und Salzsäure, ferner durch Reduktion von Stickstoffoxyd durch Zinn und Salzsäure

(nascierenden Wasserstoff). Es ist ein Ammoniak, in dem ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt ist. Das salzsaure Hydroxylamin (Hydroxylaminum hydrochloricum) bildet trockene, farblose Krystalle, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Es wird im grossen hergestellt, indem Natriumnitrit mit Natriumbisulfit behandelt wird, worauf das hierbei entstandene hydroxylamindisulphonsaure Kalium beim Erhitzen auf 100° C. in Hydroxylaminsulfat und schwefelsaures Kalium zerfällt, welche durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden. Hydroxylamin ist ein starkes Reduktionsmittel und fällt aus vielen Metallsalzlöungen das Metall, während es selbst in Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd übergeht. Es reduziert Quecksilber-, Silber-, Goldsalze (auch unlösliche Silbersalze, z. B. Chlorsilber) bei Gegenwart eines Alkali. Nicht reduziert werden Cyansilberkaliumlösungen. Es wird in der Photographie als Entwickler (Silberreduktion), in der analythischen Chemie, auch in der Medizin gebraucht. Es ist giftig und erleidet unter Wasseranziehung eine allmähliche Zersetzung in Salmiak und Salzsäure.

Von den Stickstoffwasserstoffverbindungen ist noch zu nennen die Stickstoff-Wasserstoffsäure, $N_3H = \begin{matrix} N \diagdown \\ \Vert \quad\; N - H \\ N \diagup \end{matrix}$ ein sehr explosiver Körper. Das Natriumsalz derselben erhält man durch Einwirkung von Natriumamid auf Stickstoffoxydul. $2\ NH_2Na + N_2O = N_3Na + NaOH + NH_3$.

Verbindungen des Stickstoffes mit den Halogenen.

Die Verbindungen des Stickstoffes mit Chlor, Brom und Jod, Chlorstickstoff, NCl_3, Bromstickstoff, NBr_3, Jodstickstoff, NJ_3, sind heftig explodierende Körper, da dieselben mehr Energie enthalten als ihre Bestandteile und daher leicht dem Zerfalle anheimgegeben sind. Erstere beide Körper sind ölige Flüssigkeiten, der Jodstickstoff ein schwarzes Pulver. Sie bilden sich bei Einwirkung der in Überschuss vorhandenen Halogene auf Ammoniak.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes.

Salpetersäure.

Acidum nitricum. HNO_3.

Molekulargewicht: $HNO_3 = 63$.

Die Salpetersäure findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, sondern in Form ihrer Salze sehr verbreitet. Sie befindet sich an Ammoniak gebunden in der Luft, indem sie beim Durchschlagen elektrischer Funken durch feuchte Luft

(Blitz, Gewitter) neben Ammoniak entsteht. In geringer Menge, doch fast überall, findet sie sich im Boden, im Wasser, als Zersetzungsprodukt organischer Substanzen bei Gegenwart starker Basen in Form von Kalium-Natrium-Magnesium- und Calciumnitrat (Salpeter).*)

Die Salpeterbildung in der Erde beruht auf der Bildung von Ammoniak durch die Fäulnis und darauf folgende Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Basen zu Salpetersäure resp. salpetersauren Salzen unter Mitwirkung von Mikro-Organismen. Salpetersaures Ammonium entsteht auch bei der Oxydation und Verbrennung als Nebenprodukt. Im Boden findet sich vorzugsweise das salpetersaure Kalium (Kalisalpeter) und das salpetersaure Calcium (sogenannter Mauersalpeter, weil er als Anflug der feuchten Wände der Stallungen, Aborte u. s. w. erscheint. Doch werden auch andere Auswitterungen an Mauern, welche nicht Salpeter sind und aus kohlensaurem, schwefelsaurem Natrium u. s. w. bestehen, fälschlich Mauersalpeter genannt, weiteres s. bei Mörtel).

Während diese Salze zwar sehr verbreitet, aber in verhältnismässig geringer Menge im Boden sich finden, findet sich das Natriumsalz der Salpetersäure in ungeheuer grossen Massen als sogenannter Natron- oder Chilisalpeter (Natriumnitrat) an der Grenze von Chili und Peru in Südamerika abgelagert.**) Die Salpetersäure liefert gleich dem Ammoniak den Pflanzen den Stickstoff, den dieselben zum Aufbaue der stickstoffhaltigen wichtigen Körper, Eiweiss u. dgl. bedürfen. Daher spielen die salpetersauren Salze eine grosse Rolle bei der künstlichen Düngung. Die wichtigste Stickstoffquelle für die Landwirtschaft ist neben dem aus dem Gaswasser gewonnenen schwefelsauren Ammonium der Chilisalpeter. Die Herstellung der Salpetersäure ist ganz ähnlich derjenigen der Salzsäure. Wie letztere durch Behandeln von Kochsalz mit Schwefelsäure, so wird die Salpetersäure durch Behandeln des Salpeters mit Schwefelsäure hergestellt, indem die stärkere Schwefelsäure die flüchtigere Salpetersäure aus ihren Verbindungen austreibt. Zur Herstellung der Salpetersäure wird der Kali- oder Natronsalpeter (Chilisalpeter) in gläsernen oder gusseisernen Retorten (konzentrierte Säuren greifen Gusseisen nicht an) mit Schwefelsäure destilliert, und die Salpetersäuredämpfe in sehr vollkommenen Kondensationsapparaten aufgefangen. Hierbei wendet man auf 1 Molekül Salpeter 1 Molekül Schwefelsäure an, wobei die Salpetersäure bei verhältnismässig niederer Temperatur ausgetrieben wird, im Rückstand aber Natriumbisulfat verbleibt. $NaNO_3 + SO_4H_2 = NaHSO_4 + NO_3H$. Würde man auf 1 Molekül Schwefelsäure 2 Moleküle Salpeter anwenden, so würde die Salpetersäure erst bei höherer Temperatur ausgetrieben und dadurch teilweise zersetzt werden (s. bei rauchender Salpetersäure), während im Rückstande neutrales Natriumsulfat hinterbliebe. Reine wasserfreie Salpetersäure erhält man am einfachsten durch vorsichtige Destillation

*) Von sal petre, wegen des Vorkommens in der Erde und in Gesteinschichten.

**) Es werden jährlich für ca. 160 Millionen Mark Chilisalpeter gefördert.

eines Gemisches gleicher Volumina Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure aus einer Retorte mit Knierrohr und vorgelegtem Kühler, wobei die ersten, chlorhaltigen Destillate von der später übergehenden reinen, wasserfreien Salpetersäure getrennt werden. Hierbei entzieht die konzentrierte Schwefelsäure der Salpetersäure das Wasser. Die auch unter dem Namen Scheidewasser im Handel befindliche Salpetersäure ist ein Erzeugnis der chemischen Grossindustrie und stellt eine mehr oder weniger konzentrierte Lösung der wasserfreien Salpetersäure, HNO_3, dar. Das Salpetersäuremolekül besteht aus einem Atom Stickstoff, 3 Atomen Sauerstoff und einem Atom Wasserstoff, HNO_3. 1 Kilo Salpetersäure enthält somit 222 g Stickstoff, 762 g Sauerstoff und 16 g Wasserstoff, dem Volumen nach 176,9 l Stickstoff, 531,5 l Sauerstoff und 178,5 l Wasserstoff. Wie hieraus zu ersehen, ist die Salpetersäure eine sauerstoffreiche, ja sogar die sauerstoffreichste Verbindung des Stickstoffes, auf welch' hohem Sauerstoffgehalte, wie wir später sehen werden, die Hauptwirkung der Salpetersäure beruht. In der Salpetersäure lernen wir eine Säure kennen, welche besonders durch ihre Unbeständigkeit und die Leichtigkeit, womit der Zerfall in ihre Bestandteile bewirkt wird, für die Chemie und die Technik von grosser Bedeutung ist. Die Salpetersäure hat ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom, ist demnach eine einbasische Säure, bildet mit Basen die salpetersauren Salze (Nitrate). Die Struktur der Salpetersäure veranschaulichen wir durch die Formel:

$$N \begin{cases} = O \\ = O \\ - OH \end{cases}$$

Die salpetersauren Salze werden durch konzentrierte Schwefelsäure in der Weise zersetzt, dass unter bedeutender Wärme-Entwicklung Entbindung von Salpetersäure unter gleichzeitiger Bildung eines schwefelsauren Salzes stattfindet. Es beruht dieser Vorgang auf dem Gesetze der einfachen chemischen Wahlverwandtschaft oder auf dem Grundsatze der grössten Arbeit, nach welchem bei einer Reaktion derjenige Körper erzeugt wird (hier die schwefelsauren Salze), bei dessen Bildung sich die grösste Wärme entwickelt. Die gewöhnliche Salpetersäure ist eine mehr oder weniger gelb gefärbte Flüssigkeit, welche mindestens ein specifisches Gewicht von 1,384 = 40° Bé besitzen soll, was einem Gehalte von 61,7 % Salpetersäure entspricht. Diese Handelssäure ist nicht chemisch rein, jedoch zu den meisten technischen und gewerblichen Anwendungen verwendbar. Sie enthält meist etwas Salzsäure, herrührend von dem Kochsalzgehalte des Chilisalpeters, ausserdem kleine Mengen Schwefelsäure, welche durch die Salpetersäuredämpfe aus den Entwicklungsgefässen mit in die Verdichtungsapparate gerissen werden. Auch sind meist geringe Spuren Eisen, auch geringe Mengen von Jod (herstammend vom Jodgehalte des Chilisalpeters) in derselben enthalten. Wäre die Säure ganz wasserfrei, enthielte sie also 100 % Salpetersäure, so würde sie ein specifisches Gewicht von 1,54 besitzen. Der Wert der Salpetersäure des Handels beruht natürlich auf dem Gehalte an Salpetersäure, und ist

auch der Gehalt derselben für die verschiedenen Anwendungen von Wichtigkeit. Zur Gehaltsbestimmung der käuflichen Salpetersäure mittels des Aräometers dient beistehende Tabelle:

Grade nach Beaumé's Aräometer bei 15° C.	Spec. Gewicht bei 15° C.	100 Teile enthalten Salpetersäure NO_3H	Grade nach Beaumé's Aräometer bei 15° C.	Spec. Gewicht bei 15° C.	100 Teile enthalten Salpetersäure NO_3O
1	1,007	1,5	27	1,231	37,0
2	1,014	2,6	28	1,242	38,6
3	1,022	4,0	29	1,252	40,2
4	1,029	5,1	30	1,261	41,5
5	1,036	6,3	31	1,275	43,5
6	1,044	7,6	32	1,286	45,0
7	1,052	9,0	33	1,298	47,1
8	1,060	10,2	34	1,309	48,6
9	1,067	11,4	35	1,321	50,7
10	1,075	12,7	36	1,334	52,9
11	1,083	14,0	37	1,346	55,0
12	1,091	15,3	38	1,359	57,3
13	1,100	16,8	39	1,372	59,6
14	1,108	18,0	40	1,384	61,7
15	1,116	19,4	41	1,398	64,5
16	1,125	20,8	42	1,412	67,5
17	1,134	22,2	43	1,426	70,6
18	1,143	23,6	44	1,440	74,4
19	1,152	24,9	45	1,454	78,4
20	1,161	26,3	46	1,470	83,0
21	1,171	27,8	47	1,485	87,1
22	1,180	29,2	48	1,501	92,6
23	1,190	30,7	49	1,516	96,0
24	1,199	32,1	49,5	1,524	98,0
25	1,210	33,8	49,9	1,530	100,0
26	1,221	35,5			

Da für gewisse Zwecke der Salzsäuregehalt der Salpetersäure unerwünscht ist, so findet sich im Handel auch eine sogenannte chlorfreie oder geklärte Salpetersäure. Die chemischreine Salpetersäure, welche durch Destillation reinen, chlorfreien Salpeters mit Schwefelsäure oder durch fraktionierte Destillation der rohen Salpetersäure erhalten wird, ist eine farblose Flüssigkeit, meist von dem specifischen Gewicht von 1,153—1,36—1,4, entsprechend einem Gehalte von 25—57—65 % Salpetersäure. Bei der Destillation einer Salpetersäure von mehr oder weniger als 68 % geht im Falle, dass die Säure schwächer ist als genannte Konzentration, zuerst Wasser, im Falle die Säure aber stärker ist, zuerst Salpetersäure über, bis bei 120° C. eine Säure von 68 %, HNO_3, destilliert. Diese entspricht der Formel HNO_3H_2O oder der sogenannten normalen Salpetersäure: H_3NO_4. Die reine Salpetersäure ist beim Erhitzen vollständig flüchtig, mit Wasser lässt sie sich in allen Verhältnissen mischen, wobei eine beträchtliche Erwärmung und Verdichtung stattfindet. Die konzentrierte Säure raucht stark an der Luft und zieht fast eben so begierig wie die konzentrierte Schwefelsäure Wasser an, worauf auch das Rauchen an der

feuchten Luft beruht. Eine Salpetersäure von 1,4—1,45 specifischem Gewicht und 70 % HNO_3, welche stark an der Luft raucht, ist als weisse, rauchende Salpetersäure im Handel im Gegensatz zu der roten rauchenden, Stickstoffdioxyd enthaltenden Salpetersäure (siehe später). Da sich, wie wir später sehen werden, Salpetersäure am Lichte zersetzt, so ist dieselbe, besonders die konzentrierte Säure, vor Licht geschützt aufzubewahren. Die wässerige Säure hat einen eigentümlichen nitrosen Geruch, färbt Pflanzenfarben, schmeckt sehr sauer und wirkt in hohem Grade zerstörend und ätzend auf organische Stoffe. Die stickstoffhaltigen derselben, z. B. Haut, Nägel, Wolle, Federn, Seide, werden durch dieselbe gelb gefärbt. (Anwendung zum Gelbfärben von Seide und Wolle in einem Gemische von 1 Kilo Salpetersäure, specifisches Gewicht 1,28, und 4 Kilo Wasser. Einwirkungszeit: 48 Stunden bei 24—30°. Durch Pottaschenlösung wird die Farbe orange.) Salpetersäure ist eine der stärksten Säuren und gehört im konzentrierten Zustande zu den ätzendsten Körpern, weshalb das Arbeiten mit derselben die grösste Vorsicht erfordert. Ebenso sind ihre Dämpfe beim Einatmen sehr schädlich. Etwa durch Übergiessen mit der Säure in Berührung gekommene Körperteile hat man sofort durch längeres Waschen mit viel Wasser, welchem am besten etwas Natriumbikarbonat zugesetzt ist, von der anhaftenden Salpetersäure zu befreien. Die durch Salpetersäure entstandenen Wunden sind wie Brandwunden zu behandeln.*) Kleidungsstücke, welche mit Salpetersäure bespritzt wurden, erhalten gelbe Flecken, und wird das Gewebe zerstört. Die starke Salpetersäure erstarrt auch bei der stärksten Winterkälte nicht, kann daher bei allen Kältegraden aufbewahrt und transportiert werden. Die Salpetersäure kann unter gewissen Umständen feuergefährlich werden. Dies gilt von Salpetersäure von 1,246 specifischem Gewicht (40,2 % Salpetersäure) und höherer Konzentration.

Da nämlich die Salpetersäure beim Zusammentreffen mit trockenem, brennbarem Packungsmaterial, z. B. Stroh, Sägespänen, letzteres infolge heftiger Oxydation entzündet, so kann beim Transporte u. s. w. infolge des Bruches der Glasballons Selbstentzündung stattfinden. Bruch der Ballons beim Transport kann stattfinden, wenn letztere zu voll und fest verschlossen sind, so dass bei eintretender Temperaturerhöhung, z. B. im Sommer, durch Ausdehnung des Balloninhaltes in dem zu kleinen Raume das Glasgefäss zertrümmert wird. Auch bei Belichtung fest verschlossener Ballons kann infolge eintretender Zersetzung der Salpetersäure in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd (s. später) ein Zerbersten der Ballons stattfinden. Salpetersäureballons sollen nie mehr als zu $^5/_6$ gefüllt sein. Vorgebeugt wird der Feuersgefahr durch die Salpetersäure durch Verwendung feuchten Verpackungsmaterials, noch besser aber durch Wahl eines unverbrennlichen Verpackungskörpers, z. B. Infusorienerde, Sand, Asbest u. s. w. Aus gleichen Gründen ist zu beachten, dass z. B. in Werkstätten niemals Salpetersäure auf Holz, Sägespäne u. dgl. geschüttet wird.

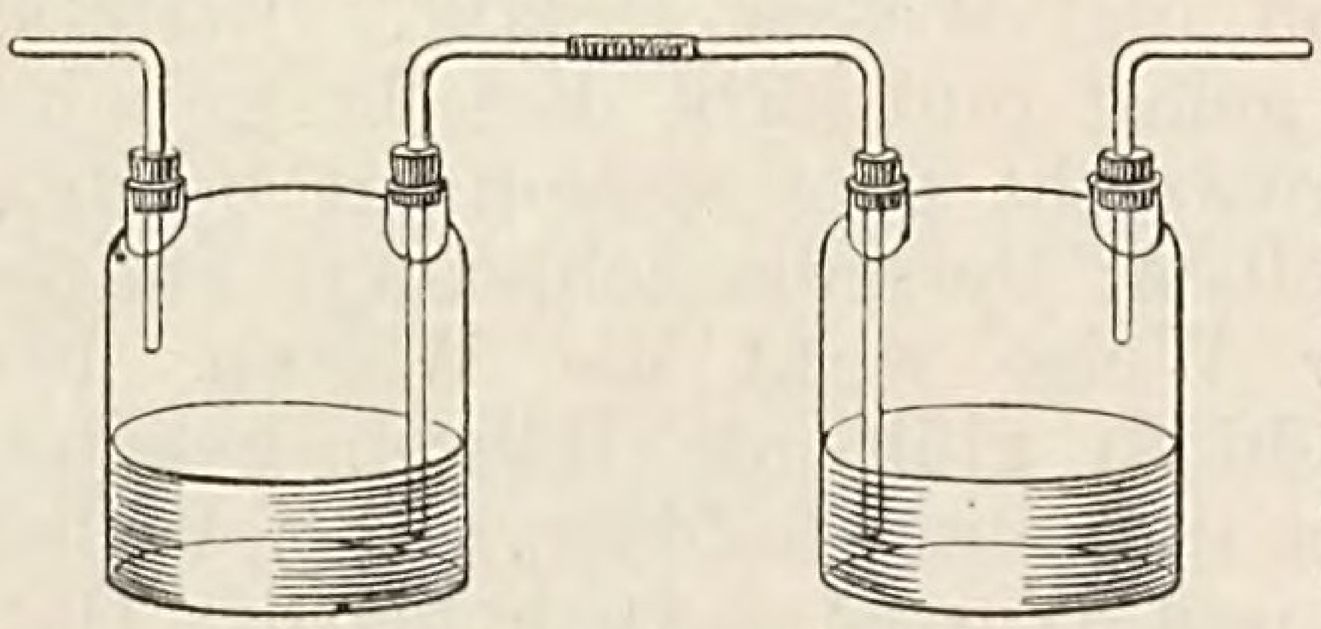
Wird konzentrierte Salpetersäure mit Holz im fein verteilten Zustande, mit Ölen, Weingeist u. s. w. gemischt, so erhitzen sich diese Körper und entzünden sich. Alle diese

*) S. bei Schwefelsäure S. 145.

Wirkungen der Salpetersäure beruhen darauf, dass dieselbe unter Abspaltung von Wasser leicht mehr oder weniger Sauerstoff abgeben kann, welch letzterer im Momente des Freiwerdens vermöge seiner grossen Energie die kräftigsten Wirkungen auf andere Körper ausübt. Man hat daher in der Salpetersäure eine Sauerstoffquelle, gleichsam ein Reservoir von aktivem Sauerstoffe, aus dem man beliebige Mengen Sauerstoff in einer äusserst wirksamen Form erhalten und zur Verwendung bringen kann. Die Spaltung oder der Zerfall der Salpetersäure findet äusserst leicht statt. Es ist nur ein geringer Anstoss erforderlich, um eine Entmischung dieser Säure herbeizuführen. Diese Zersetzung geht nicht immer in gleicher Weise vor sich, sondern je nach der Art der einwirkenden Körper giebt die Salpetersäure mehr oder weniger Sauerstoff ab. Bei dieser Sauerstoffabgabe entstehen je nach der Art der stattgehabten Einwirkung an Sauerstoff mehr oder weniger arme Verbindungen des Stickstoffes, die sogenannten Stickstoffoxyde; in gewissen Fällen kann die Sauerstoffentziehung sogar eine so vollständige sein, dass freier Stickstoff auftritt, und die Salpetersäure allen Sauerstoffes beraubt wird. Hierbei treten immer 2 Moleküle Salpetersäure in Reaktion, und werden unter Abspaltung eines Moleküles Wasser 1,3 oder 5 Sauerstoffatome in Freiheit gesetzt, wie folgende Formeln zeigen: 1) $2\,HNO_3 = H_2O + O + 2\,NO_2$; 2) $2\,HNO_3 = H_2O + 3\,O + 2\,NO$; 3) $2\,HNO_3 = H_2O + 5\,O + N_2$. Eine derartige Zersetzung der konzentrierten Salpetersäure bewirken schon das Licht und die Wärme. Dem Lichte ausgesetzt färbt sich die Salpetersäure gelb, indem sie nach Formel 1) in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser zerfällt. Ersteres bleibt teilweise in der Säure gelöst und färbt dieselbe gelb bis braunrot. Der Sauerstoff entweicht oder zersprengt bei fest geschlossenen Gefässen dieselben; derselbe schleudert oft die Stöpsel heraus. In gleicher Weise wirkt die Wärme. Die Dämpfe der Salpetersäure, durch glühende Röhren geleitet, zerfallen in Sauerstoff, Wasser und Stickstoffdioxyd, bei Weissglut in Sauerstoff, Stickstoff und Wasser. Auch bei der Darstellung der Salpetersäure wird durch die Wärme ein Teil der Salpetersäure zersetzt, und das rotgelbe Destillat muss erst von den Stickstoffoxyden befreit werden. Wird bei der Herstellung von Salpetersäure absichtlich weniger Schwefelsäure genommen, wobei die Zersetzung des Salpeters bei einer höheren Temperatur stattfindet, so dass ein Teil der Salpetersäure in Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und Wasser zerfällt, dann erhält man als Destillat eine tief rotgelbe Flüssigkeit, welche aus einer gesättigten Lösung von Stickstoffdioxyd in Salpetersäure besteht. Eine solche Säure ist im Handel unter Namen rote oder rauchende (rote) Salpetersäure (acidum nitricum fumans), hat ein specifisches Gewicht von 1,45—1,52 und wirkt auf die meisten Körper noch viel energischer ein als die gewöhnliche Salpetersäure. Dieselbe wird hauptsächlich angewendet zur Darstellung von Nitrokörpern, Schiessbaum-

wolle u. s. w. Die Salpetersäure ist vor allem ein energisches Oxydationsmittel. Unter gewissen Bedingungen, bei Anwendung sehr verdünnter Salpetersäure, 5—6 %, wird dieselbe zu Ammoniak reduziert. Es entsteht dann in der Lösung durch Einwirkung sich entwickelnden Wasserstoffes salpetersaures Ammonium, z. B. bei der Einwirkung von Zink auf verdünnte Salpetersäure. $2\,HNO_3 + Zn = (NO_3)_2Zn + H_2$ $= 2\,HNO_3 + 4\,H_2 = NO_3NH_4 + 3\,H_2O$.

In alkalischer Lösung findet diese Reaktion noch leichter statt. Zink löst sich in Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung und reduziert gegenwärtige Nitrate zu Ammoniak (s. auch Hydroxylamin). Ammoniak wird aber bloss beim Auflösen derjenigen Metalle in verdünnter Salpetersäure gebildet, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung in verdünnter Salpetersäure lösen, z. B. Zink, Magnesium. Hauptanwendungen findet die Salpetersäure bei der Fabrikation der Schwefelsäure zur Oxydation des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure, zum Lösen von Metallen. Salpetersäure löst leicht Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Silber, Quecksilber, Blei, Wismut, Kadmium, Arsen unter Bildung der entsprechenden salpetersauren Salze, Zinn und Antimon unter Bildung von in Salpetersäure unlöslichen Oxyden. Wird hierbei eine Salpetersäure von einer Konzentration unter 30 % angewendet, so lösen sich diese Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, Wismut, Silber, unter Entwicklung salpetriger Säure, während bei Anwendung stärkerer Säuren die Salpetersäure unter Bildung von Stickstoffdioxyd zerfällt. Meist aber treten beide Prozesse nebeneinander auf.

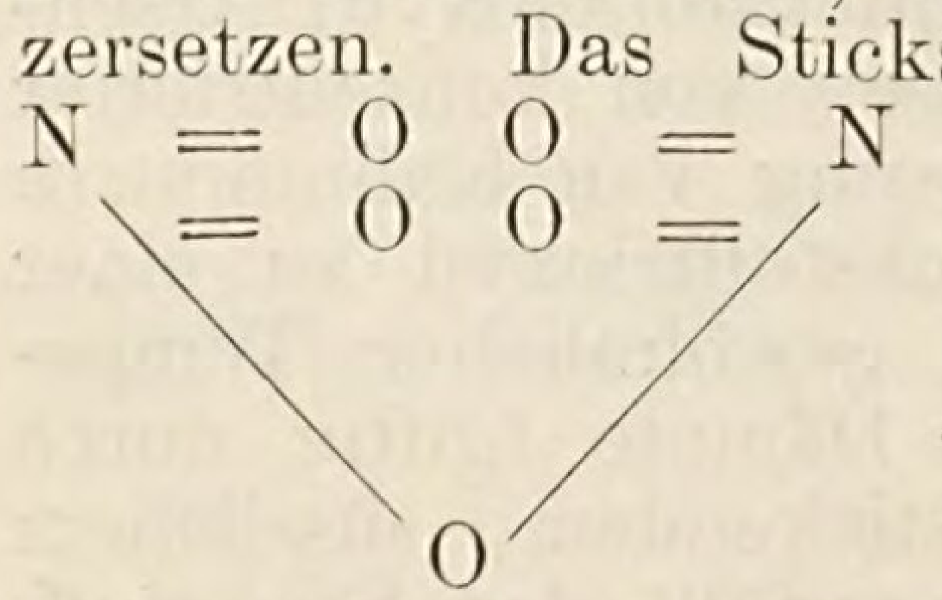


(Fig. 26.)

Bei diesen Operationen, wenn grössere Mengen dieser äusserst giftigen Stickstoffoxyde entweichen, hat man sich durch Abzüge, Ventilatoren u. s. w. vor denselben zu schützen. Die Abzüge sollen so eingerichtet sein, dass mittels einer Lockflamme die Gase in den Kamin abgesaugt werden. Eine einfache Vorrichtung, um sich vor solchen Gasen zu schützen, ist folgende: Man verbindet 2 Woulff'sche Flaschen in aus beistehender Figur ersichtlicher Weise miteinander, wobei die entweichenden Dämpfe durch Wasser, Kalkmilch u. s. w. je nach der Natur des entwickelnden Gases absorbiert werden. Ein Zurücksteigen ist ausgeschlossen.

Aluminium, Silicium, Tantal, Platin, Titan, Rhodium, Iridium und Gold werden von der Salpetersäure nicht angegriffen. Deshalb kann die Salpetersäure zur Scheidung von diesen Metallen, z. B. von Gold und Silber dienen. Im konzentrierten Zustande wirkt jedoch die Salpetersäure auf viele Metalle nicht ein, welche sie im verdünnten Zustande löst (sogenannter passiver Zustand dieser Metalle). Es beruht dieses Verhalten zumeist darauf, dass sich auf den Metallen durch die Einwirkung der Salpetersäure eine ungeheuer dünne, für das Auge oft gar nicht bemerkbare Oxydschichte bildet,

welche, in der konzentrierten Säure unlöslich, eine weitere Einwirkung der Säure auf das Metall hindert. Zum Lösen von Metallen wird zumeist eine Säure von 1,2 specifischem Gewicht angewandt. Zum Ätzen der Metalle (z. B. beim Kupferradieren) benützt man eine Säure vom specifischen Gewicht 1,15—1,17. Salpetersäure dient ferner zum Ätzen von Stein, als Depolarisationsmittel (Oxydation von entstandenem Wasserstoffe) bei galvanischen Batterien. Hier wirkt die Säure aber nur im konzentrierten Zustande. Eine Säure von 1,26 specifischem Gewicht hat keine Wirkung mehr. Ferner dient die Salpetersäure zum Reinigen von Metallen, Gelbbrennen von Messing und Färben des Goldes, zur Herstellung der Phosphorsäure aus Phosphor, des Eisenchlorides, der Arsensäure. In der organischen Chemie besonders zur Herstellung von Nitrokörpern, z. B. Knallquecksilber, Nitroglycerin und Dynamit, Pikrinsäure, Nitrobenzol, vieler Anilinfarben, in der Kattundruckerei, in der Färberei, zur Herstellung vieler organischer Körper, z. B. der Oxalsäure durch Einwirkung der Salpetersäure auf Holz und Stärkmehl, in Verbindung mit Salzsäure zur Lösung von Gold, Platin. Ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure (1 Teil Salpetersäure, spec. Gew. 1,36, und 3—4 Teile Salzsäure, spec. Gew. 1,125) stellt das gewöhnliche Lösungsmittel für Gold und Platin dar. Dieses Gemisch ist unter dem Namen Königswasser bekannt.*) Die Wirkung des Königswassers beruht hauptsächlich auf dem Gehalte desselben an Nitrosylchlorid und an freiem Chlor, welche durch die gegenseitige Umsetzung der Salpetersäure mit der Salzsäure gebildet werden. $HNO_3 + 3\,H_2Cl = 2\,H_2O + NOCl + Cl_2$. Daneben tritt auch etwas Nitroylchlorid, NO_2Cl auf. Nach der Einwirkung des Königswassers auf Metalle und Eindampfen der Lösung erhält man dieselben in Form von Chloriden, das Gold z. B. als Goldchlorid, das Platin als Platinchlorid. Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Salpetersäure entzieht ersteres der letzteren Wasser, und es entsteht Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd, N_2O_5. $2\,HNO_3 = H_2O + N_2O_5$. Das Stickstoffpentoxyd stellt farblose, rhombische Prismen dar, die sich mit der Zeit unter Explosion zersetzen. Das Stickstoffpentoxyd hat folgende Struktur:



In der Salpetersäure ist der Stickstoff fünfwertig. Die salpetersauren Salze sind sämtlich in Wasser löslich (ausgenommen die basisch-salpetersauren Salze) und verpuffen, wenn man sie auf glühende Kohlen streut. Beim Erhitzen liefern die Nitrate der Alkalien Sauerstoff unter Bildung von Nitriten; die Nitrate der Erdalkalien und Schwermetalle

*) Der Name rührt daher, weil die Alten das Gold den König der Metalle nannten und mit diesem kräftigen Lösungsmittel das Gold, den König der Metalle, in Lösung bringen konnten.

zersetzen sich aber in Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und Metalloxyd. Die Salpetersäure wird an ihrem eigentümlichen nitrosen Geruche erkannt, durch ihre Einwirkung auf Metalle unter Bildung von salpetriger Säure oder Stickstoffdioxyd (z. B. Kupfer), durch ihre bleichende Wirkung auf Indigoblau (Indigoblau, $C_{16}H_{10}NO_2$, wird zu Isatin oxydirt, $C_8H_5NO_2$). Salpetersäure oder salpetersaure Salze, mit Schwefelsäure gemischt und mit Eisenvitriollösung überschichtet, geben eine je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure hellbraune bis dunkelbraun-schwarze Zone, indem das bei der Oxydation des Eisenvitriols durch Salpetersäure sich bildende Stickstoffoxyd sich in der Eisenvitriollösung mit brauner Farbe löst. Diphenylamin, in Schwefelsäure gelöst, wird durch die geringsten Spuren Salpetersäure oder salpetersaurer Salze blau gefärbt. (Empfindlichste Reaktion auf Salpetersäure.*) Aus Nitraten macht konzentrierte Schwefelsäure Salpetersäure frei. Reine Salpetersäure muss beim Verdampfen vollständig flüchtig sein, mit Wasser verdünnt, darf sie weder durch Schwefelwasserstoff gefärbt (Metalle) noch durch Chlorbaryumlösung (Schwefelsäuregehalt) noch durch salpetersaure Silberlösung (Salzsäuregehalt) getrübt oder gefällt werden. Ferrocyankalium darf keine blaue Farbe erzeugen (Eisengehalt).

Stickstoffoxyde, welche durch Zerfall der Salpetersäure gebildet werden:

Stickstofftrioxyd, N_2O_3, Salpetriges Säureanhydrid, salpetrige Säure, HNO_2.

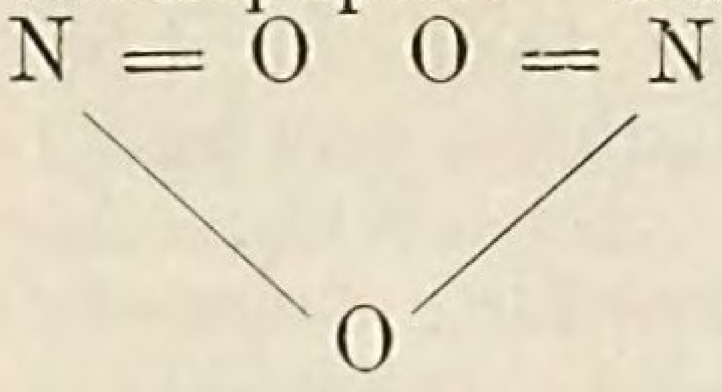
Acidum nitrosum.

Das Stickstofftrioxyd bildet sich durch direkte Vereinigung von 4 Volumen Stickstoffoxyd mit 1 Volumen Sauerstoff. $4\,NO + O_2 = 2\,N_2O_3$. Man erhält es am besten durch Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1,3—1,35) auf arsenige Säure, wobei sich unter Entwicklung von Stickstofftrioxyd (neben sehr geringen Mengen Stickstoffdioxyd) Arsensäure bildet, oder durch Eintropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure in eine 20prozentige Lösung von Kaliumnitrit. In der Kälte verdichtet sich das Stickstofftrioxyd zu einer blauen Flüssigkeit**) (— 20° C.), bei gewöhnlicher Temperatur bildet es aber braunrote giftige Dämpfe (giftig durch Bildung von Methämoglobin) von erstickendem, süsslichem Geruche. Mit viel Wasser gemischt, zerfällt das Stickstofftrioxyd in Stickstoffoxyd und Salpetersäure. Aus Jodsalzen

*) Man löst zur Prüfung auf Salpetersäure 1 mg Diphenylamin in 10 ccm chemisch reiner Schwefelsäure und fügt zu dieser Lösung tropfenweise die zu prüfende Flüssigkeit, z. B. Brunnenwasser.

**) Erhält man eine grüne Flüssigkeit, so enthält das Stickstofftrioxyd gelbes Stickstoffdioxyd.

scheidet Stickstofftrioxyd Jod ab (Erkennung mit Jodkaliumstärkepapier. Das Stickstofftrioxyd hat folgende Struktur:



Es spielt eine grosse Rolle als Sauerstoffüberträger bei der Schwefelsäurebereitung (s. d.), ist ein energisches Oxydationsmittel.

Die salpetrige Säure, $\mathrm{N{=}O \diagdown OH}$ ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihre Salze (Nitrite) entstehen beim Glühen der Nitrate und beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in Ätzalkalilösungen (Nebenprodukt bei der Arsensäuredarstellung). $NO_3K = NO_2K + O$. Besonders leicht geht dieser Prozess vor sich bei der Gegenwart gewisser Metalle, z. B. von Blei. Mit Schwefelsäure entwickeln die salpetrigsauren Salze Stickstofftrioxyd.

Stickstoffdioxyd, NO_2 (Stickstoffperoxyd), Stickstofftetroxyd, N_2O_4 (sogenannte Untersalpetersäure).

Das Stickstoffdioxyd entsteht durch direkte Vereinigung von Stickstoffoxyd mit Sauerstoff. $NO + O = NO_2$. Stickstofftetroxyd entsteht durch Einleiten von Sauerstoff in Stickstofftrioxyd, $N_2O_3 + O = N_2O_4$. Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure (1,4—1,5 spec. Gew.) auf arsenige Säure erhält man ein Gemenge von Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd. Leitet man in dieses Gemenge Sauerstoff ein, so erhält man reines Stickstofftetroxyd. Das Stickstofftetroxyd bildet in der Kälte eine farblose, höchstens schwachgelbliche Flüssigkeit. Beim Erwärmen findet Dissociation in Stickstoffdioxyd statt, welches ein braunrotes, giftiges Gas bildet. $N_2O_4 = 2\,NO_2$. Stickstoffdioxyd erhält man durch Erhitzen von salpetersaurem Blei (überhaupt der Nitrate der Schwermetalle), $Pb(NO_3)_2 = 2\,NO_2 + PbO + O$, ebenso beim Auflösen vieler Metalle in Salpetersäure bei Gegenwart von Luft, z. B. Kupfer. Das Stickstoffdioxyd besitzt stark oxydierende Eigenschaften und bildet mit Basen keine Salze. Mit wenig Wasser verdünnt, bildet Stickstoffdioxyd Salpetersäure und Stickstoffoxyd, $3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO$, mit viel kaltem Wasser aber bildet Stickstoffdioxyd Salpetersäure und salpetrige Säure. $2\,NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$. Specifisches Gewicht des Stickstoffdioxydes (Luft = 1) = 1,57.

Stickstoffoxyd. — NO.

Das Stickstoffoxyd bildet sich beim Auflösen verschiedener Metalle, z. B. Kupfer, Silber, in verdünnter Salpetersäure. Am besten erhält man es durch Lösen von Kupferspänen in Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht. $3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$. Sehr bequem

erhält man es auch beim Eintropfenlassen einer 20prozentigen Natriumnitritlösung in eine salzsaure Eisenchlorürlösung. Stickstoffoxyd ist ein farbloses Gas, specifisches Gewicht 1,038 (Luft = 1), das sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in Stickstoffdioxyd verwandelt, $NO + O = NO_2$. Angezündet, brennen Körper im Stickstoffoxydgase fort. Schwefelkohlenstoff brennt mit hellblauem Lichte. Dieses an chemischen Strahlen sehr reiche Licht hat man in der Photographie benützt, indem man Stickstoffoxyd in brennenden Schwefelkohlenstoff leitete. Stickstoffoxyd wird von Eisenvitriollösung ($FeSO_4$) absorbiert unter Bildung einer dunkelbraun-schwarzen Lösung.

Stickstoffoxydul, N_2O; (Lustgas oder Lachgas genannt).

Das Stickstoffoxydulgas erhält man durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium, indem dieses Salz hierbei in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt. $NH_4NO_3 = N_2O + 2\ H_2O$. Stickstoffoxydul ist ein farbloses Gas von süsslichem Geruche, das in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist (100 Volumina Wasser nehmen 77,8 Volumina Stickstoffoxydul bei 15° C. auf) und daher bei seiner Herstellung über warmem Wasser oder Quecksilber aufgefangen wird. Specifisches Gewicht 1,523 (Luft = 1). 1 Liter wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 1,969 g. Unter einem Drucke von 30 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei —100° C. zu einem schneeartigen Körper erstarrt. Beim Verdampfen von flüchtigem Stickstoffoxydul unter der Luftpumpe entsteht eine Temperaturerniedrigung von —140° C. Das Stickstoffoxydul verhält sich ähnlich dem Sauerstoffe, indem es die Verbrennung vieler Körper unterhält. Ein glimmender Span entzündet sich darin, Phosphor, Schwefel brennen darin fort. Mit Wasserstoff giebt es ein knallgasähnliches Gemisch. Das Stickstoffoxydul unterscheidet sich vom Sauerstoffe leicht dadurch, dass es, mit Stickstoffoxydgas in Berührung gebracht, letzteres nicht in braunes Stickstoffdioxyd verwandelt, was aber der Sauerstoff bewirkt. Auch wird Stickstoffoxydul nicht von alkalischer Pyrogallussäurelösung absorbiert. Eingeatmet bewirkt es nach 1—2 Minuten, besonders mit Sauerstoff gemischt (4 Vol. N_2O + 1 Vol. O), Heiterkeit,*) Berauschung und dann einen bewusstlosen Zustand. Es ist ein Anästhetikum. Es wird an Stelle von Chloroform von Chirurgen und besonders Zahnärzten benützt. In grosser Menge eingeatmet, wirkt es schädlich.

Bei der Darstellung des Lachgases ist das salpetersaure Ammonium vorsichtig und langsam zu erhitzen, da sonst ausser Stickstoffoxydul auch andere Stickstoffoxyde, welche schädlich wirken, auftreten können.

*) Daher Lust- oder Lachgas genannt.

Das salpetersaure Ammonium muss chlorfrei sein. Das Stickstoffoxydul wird für anästhetische Zwecke jetzt im grossen dargestellt durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Ammonium (beim schnellen Erhitzen können auch durch plötzliches Entstehen grosser Mengen Stickstoffoxydulgas Explosionen entstehen), worauf dann das Gas durch Waschflaschen mit Wasser, Eisenvitriollösung (nitrose Dämpfe) und Natronlauge (Absorption von Chlor und Chlorverbindungen) geleitet wird. Das angewandte Salz muss absolut rein und frei von anderen Ammoniumsalzen sein. Das durch Eis gekühlte Gas wird dann bei 3 Atmosphären Druck durch eine Kältemischung (Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd) zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche in Stahlflaschen versandt wird.

Untersalpetrige Säure. NOH (Nitrosylsäure).

Die untersalpetrige Säure ist die Säure des Stickstoffoxyduls. $N_2O + H_2O = 2\ NOH$. Die Salze dieser Säure entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrite und Nitrate, ferner durch Elektrolyse der Nitrite. Schwefelsäure entwickelt aus den untersalpetrigsauren Salzen Stickstoffoxydul.

Phosphor.

Phosphorus*). — P.

Atomgewicht: $P = 31$. — Molekulargewicht: $P_4 = 124$.

Der Phosphor, welcher von Brandt und Kunkel 1609 entdeckt wurde, kommt infolge seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoffe niemals frei, sondern mit Sauerstoff und anderen Elementen verbunden in der Natur in Form der phosphorsauren Salze, besonders als phosphorsaurer Kalk in grosser Menge und sehr verbreitet vor. Das wichtigste Phosphormineral ist der Apatit,**) ($3\ Ca_3(PO_4)_2 + CaFl_2$ oder $CaCl_2$), welcher besonders auch als Phosphorit mächtige Lager bildet und durch seine Verbreitung und Verwitterung die Quelle des Phosphorsäuregehaltes des Bodens darstellt. Während Amerika (Süd- und Nordamerika) Phosphoritlager von ungeheurer Ausdehnung besitzt, ist Europa infolge der geringeren Phosphoritquellen zur Phosphorgewinnung und Düngerbereitung u. s. w. hauptsächlich auf die Knochen angewiesen und auf die beim Hochofenbetriebe abfallenden phosphorhaltigen Schlacken (Thomasmehl). Ausserdem ist der phosphorsaure Kalk $Ca_3(PO_4)_2$ ein Bestandteil der Knochen der Wirbeltiere und der Schalen der Schalentiere. Die Knochen bestehen aus ca. 58 % phosphorsaurem

*) Der Name rührt her von der Eigenschaft des Phosphors, im Dunkeln zu leuchten, φώσφορος, „der Lichtträger“.

**) Vorkommen: Schweiz, England, Spanien, New York, Newjersey, Kanada, Erzgebirge.

Kalk, 4 % Fluorcalcium, 30 % organischer Substanz (Leim und Fett) nebst geringen Mengen Chlornatrium, Magnesiumphosphat, Calcium- und Magnesiumkarbonat. Die gebrannten Knochen, bei denen die organischen Substanzen durch Glühen verbrannt sind (Knochenasche oder Knochenmehl), bestehen aus 82,8 % phosphorsaurem Kalk, 11,4 % kohlensaurem Kalk, 5,7 % Fluorcalcium nebst geringen Mengen Magnesiumsalzen. Phosphorsäure finden wir weiter in den massenhaften Ablagerungen der Exkremente vorweltlicher Tiere und Seevögel (Sombrerit, Antillenguano, Koprolithen), besonders an den peruanischen Küsten, ferner in vielen Eisenerzen (daher in den Schlacken der Hochöfen, Thomasschlacke, Thomasmehl), ferner in der Ackererde, in den Pflanzen (besonders in den Samenteilen, z. B. Getreidekörner), im Fleische, Blute, in den Nerven, Gehirnsubstanz, in den Sekreten (Harn, woraus der Phosphor zuerst dargestellt wurde) und Exkrementen der Menschen und Tiere. Phosphorsaure Salze, besonders Kalium- und Kalksalze, sind ein unentbehrlicher Bestandteil der Nahrung für Menschen und Tiere und für Pflanzen, sie sind in allen Pflanzen und Nahrungsmitteln (Fleisch, Brot, auch Bier, Wein u. s. w.) enthalten. Den Pflanzen werden die phosphorsauren Salze durch den Ackerboden zugeführt. Wenn derselbe an mineralischen Substanzen, besonders Phosphaten, erschöpft ist, liefert derselbe keine Erträgnisse mehr (daher Düngung mit menschlichen und tierischen Exkrementen und künstliche Düngung und Guano, Knochenmehl, Superphosphat).

Ein menschlicher Körper von 70 kg Gewicht enthält in den verschiedensten Verbindungen ca. 800 g Phosphor. In den Bewohnern der Erde (1438 Millionen) sind gegen 1150 Millionen kg Phosphor vorhanden. In unserer täglichen Nahrung sind ca. 1,3 g Phosphor in Form von phosphorsauren Salzen enthalten. Im Harn werden in 24 Stunden ca. 4 g Phosphorsäure ausgeschieden.*) Der Kreislauf des Phosphors ist so gestaltet, dass die durch Verwitterung phosphathaltiger Mineralien in den Boden übergegangenen Phosphate von den Pflanzen aufgenommen werden; durch diese werden sie Bestandteile des tierischen und dadurch des menschlichen Körpers, woselbst sie teils zum Aufbaue des Knochengerüstes dienen, teils andere Funktionen ausüben, teils in den Exkrementen und im Harne wieder ausgeschieden werden. Bei dem Zerfalle des menschlichen und tierischen Körpers gelangen sie wieder in den Boden. Den Übergang des unlöslichen Calciumphosphates in lösliche Phosphate vermitteln die in der Erde befindlichen Humussäuren, Ammoniumsalze und die von den Wurzelfasern ausgeschiedenen organischen Säuren.

Der Phosphor wird aus den phosphorsauren Salzen, besonders dem phosphorsauren Kalke, bezw. deren Phosphorsäure durch Erhitzen mit Kohle dargestellt, wobei die Kohle der Phosphorsäure den Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure entzieht, während der in Freiheit gesetzte Phosphor als gasförmiger Körper entweicht. Als Ausgangsmaterial für die Phosphorgewinnung dienen die Knochen oder der Phosphorit.

*) Der Harn enthält hauptsächlich saures Natriumphosphat und Calciumphosphat (NaH_2PO_4 und $CaH_4(PO_4)_2$), das Blutplasma enthält besonders Dinatriumphosphat Na_2PO_4H, die Knochen Tricalciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$.

Die Knochen werden, nachdem sie in Walz- oder Pochwerken zerkleinert und entfettet worden sind, zur Zerstörung der organischen Substanz (ca. 30 %) unter Zutritt der Luft in cylindrischen Schachtöfen erhitzt, weiss gebrannt. Die übelriechenden Gase werden in die Feuerung geleitet. 100 Teile Knochen liefern dabei 55 Teile Knochenasche. Das erhaltene Knochenmehl wird mit Schwefelsäure behandelt (100 Teile Knochenasche und 80 Teile konzentrierte Schwefelsäure*) 66° Bé), wobei sich lösliches primäres (sogenanntes saures) Calciumphosphat und unlöslicher schwefelsaurer Kalk bilden. Die Lösung des primären Calciumphosphats wird eingedampft, mit Holzkohle unter Zusatz von Quarzsand gemischt und in Retorten von feuerfestem Thon zur Rotglut erhitzt (jetzt im elektrischen Schmelzofen). Hierbei geht das primäre Calciumphosphat zuerst in Calciummetaphosphat über, welchem dann von der Kohle Sauerstoff entzogen wird, während der Phosphor gasförmig entweicht. $(PO_4)_2CaH_4 = (PO_3)_2Ca + 2\,H_2O$. — $(PO_3)_2Ca + 5\,C + SiO_2 = CaSiO_3 + 5\,CO + 2\,P$. Gegenwärtig wird der Phosphor auch elektrolytisch hergestellt, indem neutrales Calciumphosphat mit Quarz und Koakspulver in dem mit Wechselstrom betriebenen Cowles-Ofen erhitzt wird. Der gasförmig entweichende Phosphor wird unter Wasser geleitet, wobei er erstarrt. Dieser, noch niedere Phosphoroxyde enthaltende Rohphosphor wird in Wasser, welchem Chromsäure und Schwefelsäure zugesetzt sind, umgeschmolzen und in Stangen von ungefähr Fingerdicke gegossen. Der Phosphor wird hauptsächlich in England hergestellt, in Deutschland befinden sich keine Phosphorfabriken. Aus 100 Teilen Knochenasche erhält man 8—9 Teile Phosphor. Der so gewonnene Phosphor enthält immer geringe Mengen Schwefel und Arsenik, von welchem er durch Destillation, Filtration oder durch Oxydationsmittel, z. B. Kaliumbichromat und Schwefelsäure, befreit wird. In dünnen Stangen erhält man den Phosphor durch Einziehen geschmolzenen Phosphors in dünne Glasröhren mittels Aspirator.

Eigenschaften des Phosphors.

Der so erhaltene gelbe oder krystallinische Phosphor stellt einen im frischen Zustande fast weissen, schwach gelblichen, durchscheinenden Körper dar, der bei gewöhnlicher Temperatur weich und zähe ist und sich wie Wachs schneiden lässt. Bei 0° wird er brüchig. Unter Wasser erhitzt, schmilzt er bei 44,5° C. Sein specifisches Gewicht ist 1,83, Siedepunkt 290° C. In Wasser ist der gelbe Phosphor nicht, wenig in Alkohol und Äther, leichter in Fetten, Ölen, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Zinnchlorid löslich. Mit konzentrierter Kalilauge erwärmt, geht der Phosphor unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff (s. d.) und Bildung von unterphosphorigsaurem Kalium in Lösung. Aus seiner Lösung

*) 5—10—15prozentige Schwefelsäure zersetzt in der Kälte das Knochenmehl direkt in Phosphorsäure und Calciumsulfat.

in Schwefelkohlenstoff krystallisiert der Phosphor beim Verdunsten dieses Lösungsmittels in Form des regulären Systems. Schon durch geringe Erwärmung und Reibung entzündet sich der Phosphor an der Luft, indem er sich mit dem Sauerstoffe der Luft unter Ausstossung weisser, zum Husten reizender Dämpfe von Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5, verbindet.*)

Schon die Wärme der Hand genügt, um den Phosphor zur Entzündung zu bringen. Man hüte sich daher, Phosphor mit den Fingern anzufassen. Brennender Phosphor erzeugt sehr gefährliche Brandwunden. Man handhabt den Phosphor so, dass man ihn mit einer Zange fasst und unter Wasser, welches in einem Schälchen sich befindet, mit dem Messer oder der Schere schneidet. Die Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff, auf Filtrierpapier gebracht, entzündet sich innerhalb einiger Sekunden von selbst, indem nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes der Phosphor in äusserst feiner Verteilung und mit sehr grosser Oberfläche zurückbleibt. Im Dunkeln leuchtet der Phosphor (Erkennung freien Phosphors), indem er sich dabei langsam oxydiert. In sauerstofffreien Gasen leuchtet der Phosphor nicht. In feuchter Luft oxydiert sich der Phosphor zu phosphoriger, Phosphor- und Unterphosphorsäure. Dabei verbreitet der Phosphor einen eigentümlichen, ozonartigen Geruch. Die sich entwickelnden Dämpfe enthalten Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrit. Schmilzt man Phosphor unter Wasser in einem verschliessbaren Glase oder Kolben, verschliesst dasselbe und schüttelt dann einige Zeit kräftig unter gleichzeitigem Eintauchen in kaltes Wasser, so erhält man den Phosphor in Pulverform. Dieses Pulver dient ebenso wie der in warmem Wasser geschmolzene Phosphor durch Mischen mit Mehl (1:100) zur Herstellung von Phosphorteig (Mäuse- oder Rattengift). Der gelbe Phosphor ist ein starkes Gift, und ist seine gewerbliche Verwendung (Phosphorzündhölzer) mit grossen Gefahren verbunden, wenn nicht für reichliche Ventilation gesorgt ist. Die Dampfdichte des Phosphors (Wasserstoff = 1) beträgt 61,9. Im Dampfzustande enthält das Phosphormolekül 4 Atome = P_4 bis zu 1040° C. Weiter erhitzt, findet Dissociation statt.

Der Phosphor lässt sich infolge der geschilderten Eigenschaften an der Luft nicht erhitzen, ohne zu verbrennen. Er wird daher stets unter Wasser oder in sauerstofffreien Gasen erhitzt. Der Phosphor ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Diese Eigenschaft dient zur Erkennung des Phosphors bei Vergif-

*) Um die Reibung mehrerer sich berührender Phosphorstangen, welche zur Entzündung führen könnte, zu verhindern und den Sauerstoff der Luft abzuhalten, wird der Phosphor in mit Wasser gefüllten Gefässen, welche zur Vorsicht wegen allenfallsigen Zerbrechens in Blechgefässe gestellt werden, aufbewahrt. Hierbei setzt man im Winter beim Transporte dem Wasser Weingeist zu, um hierdurch den Gefrierpunkt des Wassers zu erniedrigen und ein Zerbrechen des Gefässes durch Gefrieren des Wassers zu verhindern.

tungen, indem bei im Dunkeln vorgenommener Destillation die phosphorhaltigen Wasserdämpfe, indem sie durch gläserne Kühlröhren streichen, leuchten. Phosphor scheidet aus vielen Metallsalzlösungen die Metalle aus, z. B. aus Silbernitrat, Silber und Phosphorsilber (Ag_3 P), daher Anwendung einer Phosphorlösung in Schwefelkohlenstoff in der Galvanoplastik zum Leitendmachen nicht metallischer Gegenstände, welche zuerst in Silberlösung, dann in die erwähnte Phosphorlösung getaucht, sich mit metallischem, fein verteiltem Silber überziehen. Die tödliche Dosis des Phosphors beträgt 0,05 g. Der gelbe Phosphor findet Anwendung in der Fabrikation von Zündmitteln, Phosphorstreichhölzern, zu Brandgeschossen (Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff (sogenanntes phönizisches Feuer), zur Herstellung von Mäusegift, von Phosphormetallen, z. B. Phosphorkupfer, Phosphorbronce, von Phosphorsäure u. s. w. Schmelzendem Kupfer wird eine geringe Menge Phosphor zugesetzt, wodurch ein blasenfreier Kupferguss erzielt wird, indem der Phosphor den absorbierten Sauerstoff an sich reisst.

Nach der ältesten Methode, Feuer durch anhaltendes Reiben von Holz oder Schwefel zu machen, folgte im Mittelalter das Feuermachen mittels Stahl, Feuerstein und Zunder. Hierauf kam die Döberein'sche Zündmaschine (s. bei Wasserstoff) und die sogenannten Tunkhölzer (mit Schwefelsäure getränkter Asbest und mit chlorsaurem Kali imprägnierte Stäbchen). Die Phosphorzündhölzer kamen gegen 1832 in Gebrauch, 1854 folgten dann die Zündhölzer ohne Phosphor in der Masse, mit amorphem Phosphor in der Reibfläche, sogen. schwedische Zündhölzer. Die Phosphorzündhölzer werden hergestellt, indem die kleinen Holzstäbchen zu Tausenden in Rahmen gespannt und dann in geschmolzenen Schwefel, hierauf in die Zündmasse getaucht werden, welche aus einer Gummi- oder Leimlösung besteht, in welcher Phosphor, chlorsaures Kali, Salpeter und andere sauerstoffabgebende Körper nebst Farbstoffen suspendiert sind (z. B. 3 Teile Phosphor, 3 Teile Gummi, 2 Teile Bleisuperoxyd, 2 Teile Smalte mit der nötigen Menge Leim- und Gummilösung). Die sogenannten geruchlosen oder Salonzündhölzer sind nach dem Trocknen noch mit einer Harz- oder Kollodiumlösung überzogen. Der Vorgang der Entzündung dieser Zündhölzer beruht einfach darauf, dass sich beim Reiben der Phosphor entzündet, welche Entzündung durch den vorhandenen Schwefel (oder Stearin oder Paraffin) begünstigt, durch die Anwesenheit sauerstoffabgebender Körper auf das Holz übertragen wird. Was früher z. B. bei Stahl und Zunder in mehreren Phasen zeitlich und räumlich auseinanderlag, ist bei diesen Zündhölzern vereinigt. So entspricht der Hervorrufung des Funkens (brennende Eisenteilchen) die Entzündung des Phosphors und dem Auffangen des Funkens mittels salpeterhaltigen Schwammes (= Zunder) die Übertragung des Brennens an den Schwefel und das Holz. Ein Zündhölzchen enthält 0,003—0,005 Phosphor.

Der Phosphor bildet allotropische Modifikationen. Schon am Lichte erleidet derselbe eine Veränderung, indem er undurchsichtig wird und sich mit einer rötlich-weissen Schichte bedeckt. Erhitzt man Phosphor bei Luftabschluss (in einer Kohlensäureatmosphäre) auf 300° C. während einiger Minuten, was im grossen in eisernen Retorten geschieht, so verwandelt er sich, ohne an Gewicht ab- oder zuzunehmen, in ein rotbraunes amorphes Pulver, den amorphen oder roten Phosphor. Bei der Fabrikation wird der etwa noch anhängende gelbe Phosphor durch Erwärmen mittels Natronlauge und Kupfersulfatlösung entfernt. Diese Modifikation des

Phosphors, bei deren Bildung eine bedeutende Wärme-Entwicklung stattfindet, wobei also der gelbe Phosphor Energie abgiebt, wodurch sich auch die veränderten Eigenschaften erklären, ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln des gelben Phosphors. Er leuchtet nicht im Dunklen, ist an der Luft beständig, entzündet sich nicht beim Reiben, schmilzt nicht und geht erst beim starken Erhitzen in Dämpfe des gelben Phosphors über. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,14. Im Gegensatze zum gelben Phosphor ist er nicht giftig. Mit sauerstoffabgebenden Körpern zusammengerieben oder erwärmt (z. B. Salpeter, Bleisuperoxyd, Kaliumbichromat) verpufft er. Der amorphe Phosphor dient hauptsächlich zur Herstellung von Zündkörpern, insbesondere zur Herstellung der Reibfläche der sogenannten schwedischen oder phosphorfreien Zündhölzer, welche jetzt überall hergestellt werden.

Diese bestehen aus mit Paraffin getränkten Holzstäbchen (meist Fichten- oder Weisstannenholz), deren Zündmasse aus einer mit einem Bindemittel angemachten Mischung aus chlorsaurem Kali und anderen sauerstoffabgebenden Körpern besteht, während die Reibfläche der Hauptsache nach aus amorphem Phosphor in Verbindung mit einem die Oberfläche vergrössernden und die Reibung vermehrenden Körper hergestellt ist. Doch lässt sich die Zündmasse auch auf einer Glasplatte, selbst auch auf glattem Papier zur Entzündung bringen.*)

Als Oxydationsmittel werden ausserdem Bleisuperoxyd, Mennige, bleisaurer Kalk, chromsaurer Baryt u. s. w. verwendet. Um die Zündhölzer am Nachglimmen zu hindern, werden sie vor dem Paraffinieren mit einer Lösung von Magnesiumsulfat oder Alaun getränkt. Den Hauptbestandteil aller dieser Zündmassen bildet das chlorsaure Kali, dessen Eigenschaft, in Berührung mit brennenden Körpern durch starke Reibung oder Schlag zu explodieren, d. h. sich in Sauerstoff und Chlorkalium zu zersetzen, welch' ersterer im Momente des Freiwerdens sich mit der brennbaren Substanz unter Feuererscheinung verbindet, die Wirkung bedingt. Doch wäre ohne Beimischung die Entzündung und Explosion mit chlorsaurem Kali eine so rasche, dass die entwickelte Wärme nicht Zeit hätte, das Holz auf die Entzündungstemperatur zu bringen. Es werden daher Körper beigemischt, welche zur Übertragung und Verstärkung der durch das Chlorat entstandenen Wärme dienen. Hierzu benützt man andere sauerstoffabgebende Körper, welche wie z. B. Bleisuperoxyd, bei der Temperatur des explodierenden Chlorates zerfallend, das Holz entzünden. Bei der Zündholzfabrikation kommen also in Betracht leicht entzündliche Körper, sauerstoffabgebende Körper, die Verbrennung unterhaltende Stoffe, die Reibung vermehrende Körper, Farbstoffe und Klebemittel. Der amorphe Phosphor wird auch benützt, um den Sauerstoff aus den Glasbirnen der Glühlampen zu entfernen.

Eine wenig gekannte Modifikation des Phosphors ist der schwarze, metallglänzende Phosphor. Der Phosphor verbindet sich beim Zusammenschmelzen mit den meisten Metallen (Phosphide); viele derselben finden in der Metallurgie Anwendung.

*) Die Zündmasse besteht z. B. aus 53,8 Teilen chlorsaurem Kalium, 10 Teilen arabischem Gummi, 3 Teilen Tragant, 6 Teilen Bimsstein, 6 Teilen Eisenoxyd, 6 Teilen Glaspulver, 12 Teilen Kaliumbichromat, 3 Teilen Schwefel und 1,2 Teilen Kolophoniumpulver, die Reibfläche dagegen aus 3 Teilen amorphem Phosphor, 5 Teilen Schwefelantimon, 1,5 Teilen Braunstein, 4 Teilen Leim.

Wasserstoffverbindungen des Phosphor's.

Phosphorwasserstoffe.

Der Phosphor liefert mit Wasserstoff 3 Verbindungen, PH_3, P_2H_4 und P_4H_2. Beim Erhitzen von Phosphor mit Kalilauge entwickelt sich hauptsächlich Phosphortrihydrür, PH_3. Dasselbe ist selbst entzündlich und erhält diese Eigenschaft von den ihm beigemengten flüssigen Phosphorwasserstoffe, P_2H_4. Das Phosphorwasserstoffgas ist farblos, von knoblauchartigem Geruche. $4\,P + 3\,KOH + 3\,H_2O = PH_3 + 3\,KH_2PO_2$.

Das Phosphorwasserstoffgas hat Ähnlichkeit mit dem Ammoniak, NH_3. Nur hat es schwächere basische Eigenschaften. Bringt man Phosphorcalcium in Wasser, so entsteht ebenfalls sich an der Luft entzündendes Phosphorwasserstoffgas. Es entsteht dabei zuerst flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4. Dieser zerfällt aber leicht nach der Formel $5\,P_2H_4 = P_4H_2$ (fester Phosphorwasserstoff) $+ 6\,PH_3$.

Verbindungen des Phosphor's mit den Halogenen.

Mit Chlor, Brom und Jod verbindet sich der Phosphor leicht. Diese Verbindungen sind besonders wichtig für die organische Chemie (Synthesen), so das Phosphortri- und -pentachlorid, welche man beim Leiten von Chlor über Phosphor erhält, ferner das Phosphortri- und -pentabromid, das Phosphordi- und -trijodid. Das Phosphorpentachlorid zerfällt mit Wasser zuerst in Phosphoroxychlorid und Salzsäure, worauf das erstere weiters durch Wasser in Phosphorsäure und Salzsäure gespalten wird. Indem hierbei an Stelle von Chlor Sauerstoff und Hydroxylgruppen eintreten, erhalten wir die Phosphorsäure, $PCl_5 + H_2O = POCl_3$ (Phosphoroxychlorid) $+ 2\,HCl$; $POCl_3 + 3\,H_2O = PO_4H_3 + 3\,HCl$.

Sauerstoffverbindungen des Phosphor's.

Phosphorsäure, Orthophosphorsäure.

Acidum phosphoricum. PO_4H_3.

Phosphorpentoxyd.

Acidum phosphoricum anhydricum. P_2O_5.

Vorkommen und Bedeutung der Phosphorsäure siehe bei Phosphor. Phosphorpentoxyd entsteht beim Verbrennen des Phosphors in trockener Luft oder Sauerstoffgas. Zündet man ein Stückchen Phosphor in einem Schälchen an und stürzt eine

Glasglocke darüber, so fällt das gebildete Phosphorpentoxyd als schneeweisse Masse nieder. Dasselbe zieht energisch Wasser an und geht dabei in Orthophosphorsäure über. $P_2O_5 + 3\ H_2O = 2\ PO_4H_3$. Das Phosphorpentoxyd dient daher als energisches Trockenmittel. Ausserdem entsteht die Phosphorsäure, PO_4H_3 durch Oxydation des Phosphors, am besten des amorphen, mittels Salpetersäure, $3\ P + 5\ HNO_3 + 2\ H_2O = 3\ H_3PO_4 + 5\ NO$. 127 g Phosphor werden mit 1400 ccm Salpetersäure, specifisches Gewicht 1,2, in einer Retorte mit Vorlage erhitzt. Nach erfolgter Lösung, wozu einige Zeit nötig ist, und wobei die übergehende Salpetersäure öfters zurückgegossen wird, wird der Retorteninhalt abgedampft, wobei eine Temperatur von 188° C. nicht überschritten werden darf. Die reine konzentrierte Säure hat ein specifisches Gewicht von 1,88. Die wasserfreie Phosphorsäure bildet farblose Krystalle. Doch sind zumeist Phosphorsäurelösungen mit 25 % Phosphorsäure, specifisches Gewicht = 1,154, im Gebrauche. Die reine Phosphorsäure ist nicht giftig und muss frei von phosphoriger Säure, PO_3H_3 (Prüfung mit Quecksilberchlorid) und arseniger Säure sein. Die Phosphorsäure enthält 3 durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome, ist demnach eine dreibasische Säure. Die Phosphorsäure bildet demnach 3 Reihen von Salzen, je nachdem 1,2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind, z. B. PO_4H_2Na, primäres

$$P = O \quad —OH \quad —OH \quad —OH$$

Natriumphosphat oder Mononatriumphosphat (früher sogenanntes saures Salz), (Natrium phosphorcium acidum oder Natrium biphosphoricum), PO_4HNa_2, sekundäres, sogenanntes neutrales Natriumphosphat, Dinatriumphosphat (Natrium phosphoricum neutrale), PO_4Na_3, tertiäres Natriumphosphat, Trinatriumphosphat (Natrium phosphoricum basicum.) Die phosphorsauren Salze heissen Phosphate. Die Phosphorsäure ist eine starke Säure, welche selbst die Schwefelsäure in der Hitze aus ihren Verbindungen austreibt. Die phosphorsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die phosphorsauren Erden und Metalle sind im Wasser unlöslich, dagegen löslich in Säuren. Die Lösungen der Phosphate, mit Ammoniak, Chlorammonium und Magnesiumsulfat versetzt, geben weisses, krystallinisches, schwer lösliches phosphorsaures Ammonium-Magnesium, $PO_4Mg(NH_4) + 6\ H_2O$ (sogenanntes Trippelphosphat).*) Die salpetersaure Lösung eines Phosphates giebt, mit molybdänsaurem Ammonium auf 40° C. erwärmt, einen feinkörnigen, hellgelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium**) $11\ MoO_3PO_4(NH_4)_3 + 6\ H_2O$. Silbernitratlösung erzeugt in neutraler Phosphatlösung einen gelben, in Salpetersäure und

*) Zur Ausführung dieser charakteristischen Reaktion benützt man die sogenannte Magnesiamixtur (= 1 Teil Magnesiumsulfat, 1 Teil Ammoniumchlorid, 8 Teile Wasser, 4 Teile Ammoniak).

**) Die hierzu dienende Lösung von molybdänsaurem Ammonium wird hergestellt, indem 150 Teile Ammoniummolybdänat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, in einem Liter Wasser gelöst, und diese Lösung in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewichte eingegossen wird.

Ammoniak löslichen Niederschlag von Silberphosphat, Ag_3PO_4. Eiweisslösungen werden durch Orthophosphorsäure nicht gefällt. Mit Chlorbaryum entsteht in Säuren lösliches weisses Baryumphosphat. Die Phosphorsäure findet Anwendung zur Herstellung phosphorsaurer Salze, in der Medicin, die technische Phosphorsäure als Konservierungsmittel der Jauche und der Gille, indem sie, ähnlich der Schwefelsäure, den im Odel enthaltenen Stickstoff bindet, u. s. w.

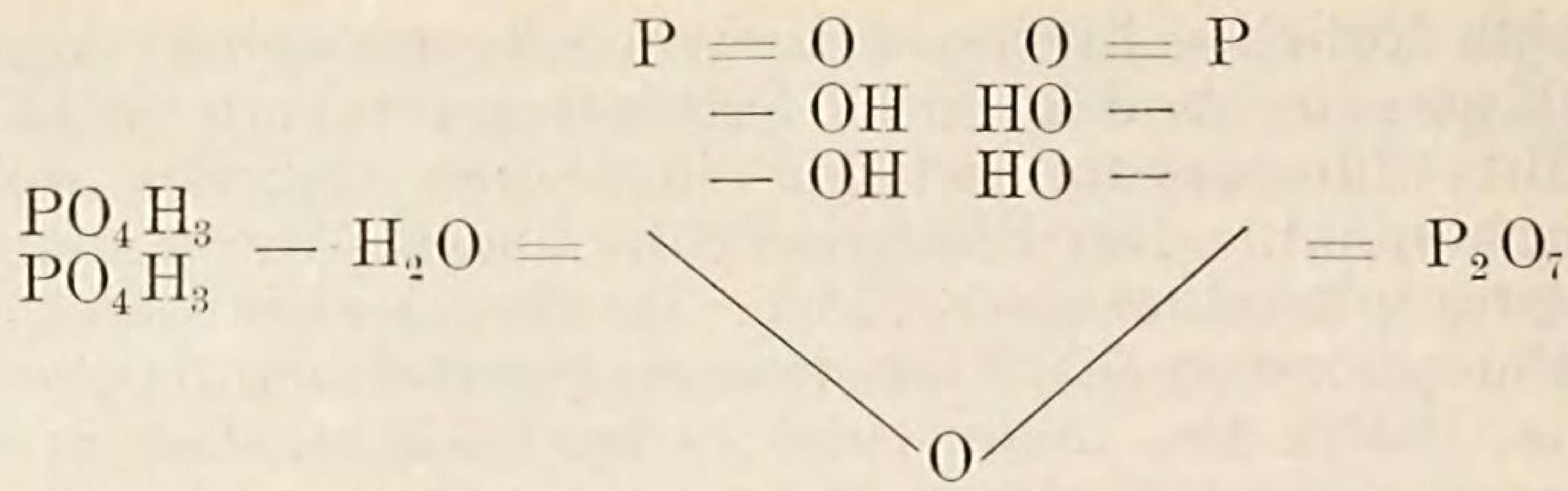
Metaphosphorsäure. PO_3H.

Beim Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 400° C. spaltet sich ein Molekül Wasser ab (Anhydridbildung), es entsteht das erste Anhydrid der Phosphorsäure, die Metaphosphorsäure, $PO_4H_3 = PO_3H + H_2O$. Metaphosphorsäure bildet sich auch beim Lösen von Phosphorpentoxyd im kalten Wasser, $P_2O_5 + H_2O = 2\,PO_3H$. Die Metaphosphorsäure bildet eine glasartige, durchscheinende Masse (acidum phosphoricum glaciale), welche beim Erhitzen schmilzt, bei höherer Temperatur unverändert flüchtig ist. Sie zerfliesst unter Wasseranziehung an der Luft. (Die gewöhnliche Handelsware enthält meist etwas Calciumphosphat.) Die Metaphosphorsäure ist einbasisch. Ihre Salze (Metaphosphate) entstehen beim Glühen der primären Orthophosphate. Von der Orthophosphorsäure unterscheidet sie sich durch verschiedene Reaktionen. Sie coaguliert Eiweisslösungen und giebt mit Silberlösung einen weissen Niederschlag. Die wässerige Lösung geht allmählich, schneller beim Erhitzen, unter Wasseraufnahme in Orthophosphorsäure über. Die Metaphosphorsäure dient zur Herstellung von Zahnplomben (Zahncementen), indem dieselbe mit auf nassem Wege hergestelltem und dann geglühtem Zinkoxyd eine plastische, schnell erhärtende, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Masse giebt. Auch mit Ätzkalkpulver giebt die Metaphosphorsäure eine steinharte, in Wasser unlösliche Masse (Zahnplombe).

Pyrophosphorsäure.

Acidum pyrophosphoricum, $P_2O_7H_4$.

Während die Metaphosphorsäure ein sogenanntes inneres Anhydridid der Orthophosphorsäure ist, indem die Wasserabspaltung in einem Molekül Phosphorsäure stattfindet, ist die Pyrophosphorsäure ein äusseres Anhydrid der Orthophosphorsäure, indem zwischen 2 Phosphorsäuremolekülen Wasserabspaltung stattfindet, und ein Sauerstoffatom beide Reste verbindet.



Die vierbasische Pyrophosphorsäure erhält man durch andauerndes Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 200—300° C. Das Natriumsalz erhält man durch Glühen des normalen Natriumphosphates, Na_2HPO_4. Die wässerige Lösung der Säure geht, wie alle Anhydride unter Wasseraufnahme in Orthophosphorsäure über. Die Salze der Pyrophosphorsäure geben mit Silberlösung weisses pyrophosphorsaures Silber. Die Salze der Pyrophosphorsäure, besonders das Natrium- und das Eisensalz, finden in der Medizin Anwendung.

Weitere Sauerstoffverbindungen des Phosphors von untergeordneter Bedeutung sind:

Die Phosphorige Säure, PO_3H_3.

Acidium phosphorosum.

Diese bildet sich bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft und bei der Zersetzung des Phosphortrichorides mit Wasser. $PCl_3 + 3\,H_2O = PO_3H_3 + 3\,HCl$. Die wässerige Lösung der Säure giebt beim Verdunsten im Vacuum farblose Krystalle; die phosphorige Säure oxydiert sich an der Luft zu Phosphorsäure, ist ein kräftiges Reduktionsmittel, indem sie sauerstoffenthaltenden Körpern Sauerstoff entzieht. Sie reduziert daher viele Metallsalze, z. B. Quecksilberchlorid; sie ist zweibasisch; ihre Salze heissen Phosphite; dieselben sind, wie auch die Säure, giftig.

Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6$.

Acidum hypophosphorium.

Dieselbe entsteht ebenfalls neben Phosphorsäure und Phosphoriger Säure bei der langsamen Oxydation des Phosphor's an feuchter Luft.

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2.

Acidum hypophosphorosum.

Dieselbe erhält man in Form ihres Baryum- oder Kaliumsalzes beim Erhitzen von Phosphor mit Barytwasser oder Kali-

lauge. Sie ist gleichfalls ein kräftiges Reduktionsmittel, reduziert Silber-, Gold-, Quecksilbersalze. Ihr Kalksalz findet Anwendung in der Medizin (Calcium hypophosphorosum). Die Säure wird erhalten durch Zerlegung des Barytsalzes mit Schwefelsäure. Die Säure ist giftig; ihre Salze heissen Hypophosphite. Ausser diesen Säuren bestehen noch verschiedene Polyphosphorsäuren, die sich von der Metaphosphorsäure ableiten, polymere Metaphosphorsäure darstellen, z. B. $P_2O_6H_2$, $P_3O_9H_3$, $P_4O_{12}H_4$.

Verbindungen des Phosphor's mit Schwefel.

Mit Schwefel bildet der Phosphor verschiedene Verbindungen: P_2S, P_4S (Flüssigkeiten), P_2S_3, P_2S_5 (feste Körper); diese werden durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor mit Schwefel erhalten. Zur Herstellung von P_2S_3 wird ein Gemisch von 310 g amorphen Phosphor mit 480 g Schwefelpulver löffelweise in einem erhitzten hessischen Tiegel eingetragen. Wenn alles eingetragen, und die Masse eben noch flüssig ist, wird sie auf ein Eisenblech ausgegossen; eine harte, graue, hyproskopische Masse.

Arsen.*)

Arsenicum. — As.

Atomgewicht: As = 75. — Molekulargewicht: As_4 = 300.

Das Arsen, welches in seinen Verbindungen (Schwefelarsen) schon im Altertume bekannt war, wurde erst im 13. Jahrhundert als Element erkannt. Das Arsen ist in der Natur sehr verbreitet, doch nicht in sehr grosser Menge. Es findet sich besonders in Sachsen, Schlesien und Böhmen gediegen als sogenannter Scherbenkobalt (nicht zu verwechseln mit dem Elemente Kobalt), auch Fliegenstein genannt. Mit Schwefel, Sauerstoff und vielen Metallen verbunden, findet es sich in vielen Erzen, so im Auripigment, As_2S_3, Realgar, As_2S_2, Arsenkies, FeSAs, Glanzkobalt, CoSAs, Arsenblüte, As_2O_3, Speisekobalt, $CoAs_2$. Kleine Mengen Arsen finden sich sehr verbreitet fast in allen Mineralien, z. B. in den Pyriten (Schwefelkies), daher in der aus diesen dargestellten Schwefelsäure, ferner auch im Boden und in vielen Mineralwässern. Dargestellt wird Arsen durch Erhitzen des Arsenkieses mit Eisen unter Luftabschluss oder durch Erhitzen (Reduktion) der natürlich vorkommenden oder der sich beim Rösten der Arsenerze bildenden

*) Unter Arsen versteht man stets das Element, unter Arsenik jedoch die arsenige Säure, bezw. das Arsentrioxyd.

arsenigen Säure mit Kohle. $As_2O_3 + 3\ C = 2\ As + 3\ CO$. Das Arsen ist dem Phosphor sehr ähnlich, besitzt aber schon einen mehr metallischen Charakter. In seinen Sauerstoffverbindungen verhält es sich ähnlich den ersten Gliedern der Stickstoffgruppe; dagegen ist es in den Metallverbindungen dem Schwefel sehr ähnlich. Das Arsen erscheint als schwarzgraues, metallglänzendes Pulver oder in eben solchen krystallinischen Krusten. Bei Luftabschluss sublimiert es krystallinisch. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit glänzendem, weissem Lichte zu Arsentrioxyd, As_2O_3, unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches. In krystallisiertem Zustande (Scherbenkobalt, sublimiertes Arsen) besitzt es ein specifisches Gewicht von 5,7, im amorphen Zustande ein solches von 4,7. Arsen ist unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure unter Bildung von arseniger Säure bezw. Arsensäure. Das Arsen ist wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser nicht direkt giftig, an der Luft aber, besonders bei Gegenwart von Wasser, oxydiert es sich zu arseniger Säure, welche äusserst giftige Eigenschaften besitzt (Anwendung des Fliegensteins als Fliegengift). Das Arsen verbindet sich mit vielen Elementen und legiert es sich mit vielen Metallen (Arsenlegierungen). Diese Verbindungen haben eine grosse Härte und Politurfähigkeit. Arsenbleilegierungen mit z. B. 0,5—1 % Arsen haben eine grosse Härte; ausserdem hat diese Legierung die Eigenschaft, wenn dieselbe, wie bei der Schrotfabrikation, aus grosser Höhe durch Siebe in Wasser gegossen wird, dass sie in runden Tropfen erstarrt, während Blei allein birnförmige Form dabei annimmt. Wegen seiner beim Verbrennen entstehenden weissen, hellleuchtenden Flamme wird das Arsen in der Feuerwerkerei und Pyrotechnik zu weissen Flammen (deren Dämpfe natürlich sehr giftig sind) und zu sogenanntem indischen Lichte (insbesondere für Signale u. s. w.) angewandt. Ausserdem dient es zur Herstellung der Schrote und anderer Metalllegierungen, z. B. Arsenstahl, ferner als Fliegengift. Alle arsenhaltigen Verbindungen, am meisten natürlich die löslichen, sind von grosser Giftigkeit. Arsenhaltige Farbstoffe, wie z. B. Schweinfurter Grün (arsenigessigsaures Kupfer), Scheel'sches oder Berggrün (arsenigsaures Kupfer), Realgar (roter Arsenik, Rubinschwefel), Auripigment (Operment, Rauschgelb) finden oft Anwendung zum Anstriche von Zimmern, zum Bedrucken von Tapeten, Kleider- und Möbelstoffen. Teerfarbstoffe (Fuchsin u. s. w.), welche mittels Arsensäure als Reduktionsmittel hergestellt werden, können gleichfalls arsenhaltig sein. Auch kann Arsen auf Kleiderstoffe gelangen durch Anwendung arsenhaltiger Beizen, welche zur Fixierung von Teerfarbstoffen auf Pflanzenfasern dienen. Die Anwendung solcher Farben zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, Gefässen, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, welche zum Aufbewahren solcher dienen, zur Herstellung von kosmetischen Mitteln, Spielwaren, zur Herstellung von Buch- und Steindruckfarben, Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Bekleidungsstoffen, Masken, Kerzen, künstlichen Blumen und

Blättern u. s. w., Licht- und Lampenschirmen, die Anwendung von arsenhaltigen Farben, welche mittels Wasser oder Leim zum Anstriche von Fussböden, Decken und Wänden u. s. w. dienen, ist durch das Reichsgesetz vom 5. Juli 1887 verboten. Gespinste oder Gewebe, welche mit arsenhaltigen Beizen oder Fixiermitteln hergestellt sind, dürfen zu vorgenannten Anwendungen nicht benützt werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, dass sich in 100 qcm des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen befinden.

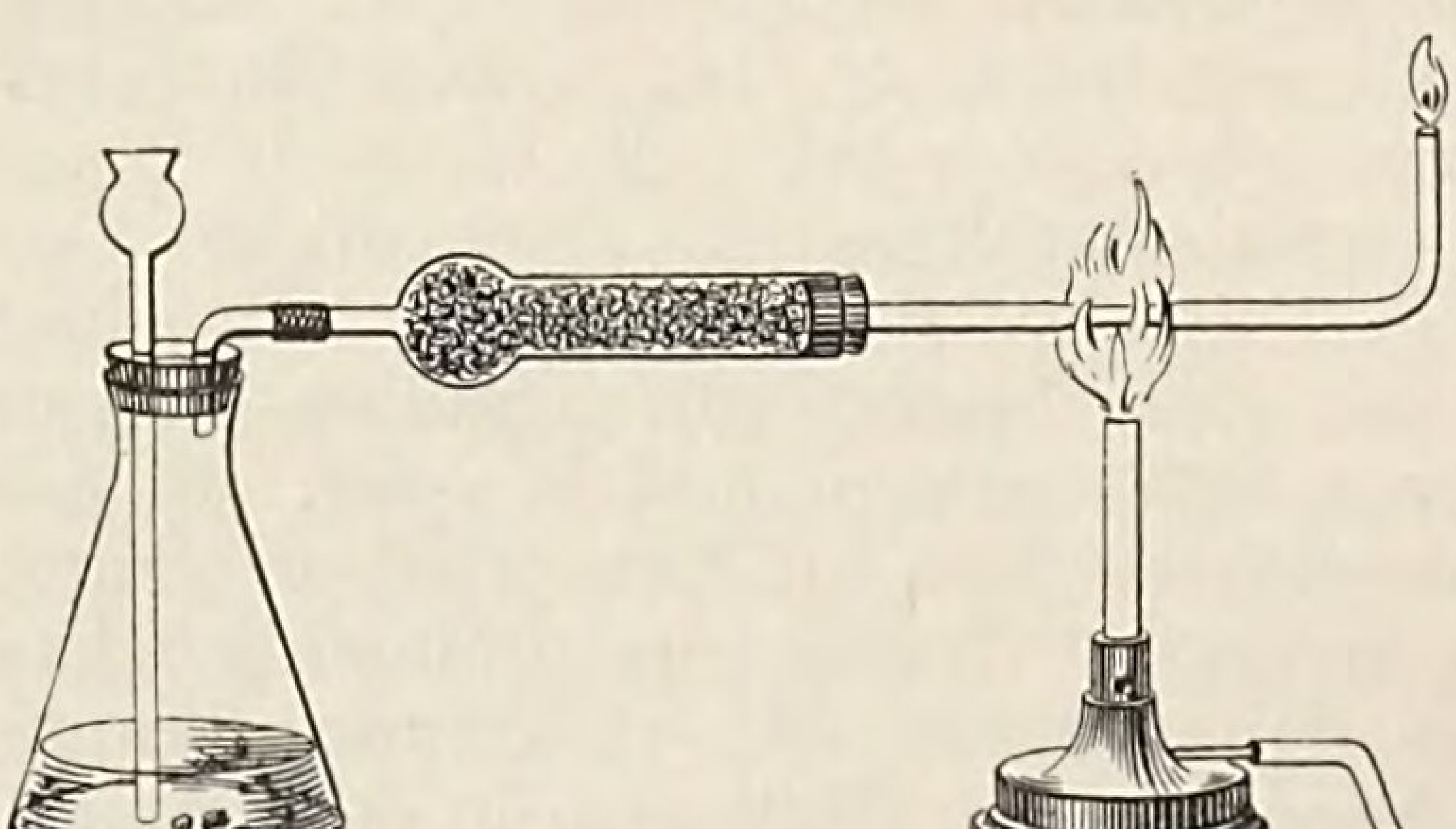
Verbindung des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff, AsH_3.

Molekulargewicht: = 78.

Wie der Stickstoff und Phosphor, bildet auch das Arsen mit 3 Atomen Wasserstoff eine gasförmige Verbindung, das Arsenwasserstoffgas. Dasselbe besitzt eine ausserordentliche Giftigkeit. Man erhält dasselbe rein durch Einwirkung verdünnter Säuren auf eine Zinkarsenlegierung. Desgleichen bildet sich Arsenwasserstoff stets, wenn gewisse Arsenverbindungen, so z. B. arsenige Säure, mit Wasserstoffgas im Moment des Entstehens zusammenkommen, wenn also z. B. Wasserstoff aus Zink und Salzsäure entwickelt, und in das Entwicklungsgefäss arsenige Säure gegeben wird. $As_2O_3 + 6\ H_2 = 2\ AsH_3 + 3\ H_2O$. Arsenwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von knoblauchartigem Geruche, welches bei 40° C. zu einer Flüssigkeit verdichtbar ist. Es brennt mit bläulich-weisser Flamme unter Bildung von Arsentrioxyd und Wasser. In der Glühhitze und durch den elektrischen Funken wird es unter Abscheidung von Arsen zersetzt. Durch eine glühende Glasröhre geleitet, setzt sich daher Arsen als glänzender braunschwarzer Beschlag ab (Arsenspiegel). Hält man in die Flamme des Arsenwasserstoffes einen kalten Körper, z. B. Porzellantiegel, so setzt sich das Arsen als braunschwarzer Anflug ab (Arsenflecken). Das Arsenwasserstoffgas wird benützt zur Erkennung kleinster Mengen Arsenik, z. B. bei Vergiftungsfällen in Speisen, Mageninhalt u. s. w., zur Prüfung arsenhaltiger Farben, Tapeten, Kleiderstoffe u. s. w. (Verfahren von Marsh). Hierzu, z. B. zur Prüfung einer arsenhaltigen Tapete, wird, wie folgt, verfahren. 1 qdm des Stoffes (von einer Farbe $^1/_4$ g) wird mit absolut arsenfreier Salzsäure übergossen und eine Stunde stehen gelassen. Unterdessen stellt man einen Apparat zusammen, bestehend aus einem Gasentwicklungskolben, an dessen kurzes Rohr ein Chlorcalciumrohr und eine schwer schmelzbare Glasröhre von ca. 4 mm Weite, die an einigen Stellen verengt und zu einer Spitze ausgezogen

ist, angefügt wird. In den Gasentwicklungskolben bringt man arsenfreies Zink und durch das Trichterrohr verdünnte, absolut arsenfreie Salzsäure. Sollte die Wasserstoffgasentwicklung nicht gleich beginnen, so kann man dieselbe durch Zugabe von einigen Tropfen Platin- oder Kupferchloridlösung beschleunigen. Man wartet einige Minuten, bis der sich entwickelnde Wasserstoff die Luft aus dem Apparate verdrängt hat (s. bei Wasserstoff), zündet dann an der Spitze der Glasröhre das Wasserstoffgas an, während man gleichzeitig das Glasrohr vor der verengten Stelle durch eine Gasflamme zum Glühen erhitzt. Man lässt den Apparat 10 Minuten in Gang und überzeugt sich, dass an der verengten Stelle des Glasrohres sich kein schwarzer Metallspiegel abgelagert hat, was die Freiheit der angewandten Materialien von Arsen beweist. Nun giesst man in den Entwicklungskolben die vorher bereitete Lösung der Tapete, Farben u. s. w. ein und lässt die Gasentwicklung weitere 10 Minuten stattfinden. Bei Gegenwart von Arsen bildet sich an der verengten Stelle durch Zersetzung des eventuell gebildeten Arsenwasserstoffgases ein braunschwarzer bis schwarzer, glänzender Metallspiegel (s. untentehenden Apparat, Fig. 27). Antimon, bezw. Antimonwasserstoffgas liefert die gleiche Erscheinung. Zur Unterscheidung der Arsen- von den Antimonflecken bringt man nach dem Erkalten in die Röhre eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium. Die Arsenflecken lösen sich hierbei leicht auf, während die Antimonflecken unverändert bleiben. Dieses Verfahren gestattet noch den Nachweis von $^1/_{100}$ mg arseniger Säure. Zu beachten ist, dass die Ge-Gegenwart oxydierender Körper wie Chlor, Salpetersäure, ebenso Quecksilbersalze, den Arsennachweis durch Arsenwasserstoffgas verhindert. Arsenwasserstoffgas färbt ein mit konzentrierter Silberlösung (1:2) getränktes Papier gelb, welche Flecken durch Wasser schwarz werden. Verdünnte Silberlösung wird durch Arsenwasserstoff schwarz (Gutzeit'sche Probe). $6\ AgNO_3 + AsH_3 = AsAg_3\ 3\ AgNO_3$ (gelb) $+ 3\ NO_3H$ und $2\ AsH_3 + 6\ AgNO_3 + 3\ H_2O = 6\ Ag + 2\ As(OH)_3 + 6\ HNO_3$. Die Schwefelverbindungen der Arsen geben nur in alkalischer Lösung Arsenwasserstoff. Bei dieser Prüfung auf Silberlösung muss natürlich Schwefelwasserstoff und Siliciumwasserstoff-Anwesenheit ausgeschlossen sein, da diese die Silberlösung durch Bildung von Schwefelsilber ebenfalls schwarz fällen würden. Bei Gegenwart von Salpetersäure im Marsh'schen Apparat entsteht fester Arsenwasserstoff, As_4H_2, in Form eines rotbraunen Pulvers. Organische Körper werden



(Fig. 27.)

zur Prüfung auf Arsen am besten zuerst mit Salzsäure destilliert ($AsCl_3$) und das Destillat mittels des Verfahrens von Marsh geprüft.

Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Mit den Halogenen verbindet sich das Arsen wie der Phosphor zu flüchtigen, sehr giftigen Verbindungen, so $AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_3, $AsFl_3$.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$, Chlorarsen,

bildet sich als farbloses Gas beim Kochen von Arsentrioxyd mit starker Salzsäure. $A_2O_3 + 6\ HCl = 2\ AsCl_3 + 3\ H_2O$. Beim Abkühlen wird dieses Gas zu einer farblosen, flüchtigen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit verdichtet, welche sich mit Wasser in Arsentrioxyd und Chlorwasserstoff umsetzt. Das Arsentrioxyd ist wichtig, weil es zur Isolierung und quantitativen Bestimmung des Arsens, besonders aus organischen Körpern, beim Nachweise der Vergiftungen in Leichenteilen u. s. w. benützt wird; indem letztere mit starker reiner Salzsäure destilliert werden, wird alles Arsen im Destillate in Form von Arsentrichlorid bezw. von arseniger Säure gehalten. Bei der fraktionierten Destillation von arsenhaltiger Salzsäure geht alles Arsentrichlorid mit den ersten Anteilen über, und kann so eine reine Salzsäure erhalten werden.

Arsentribromid, $AsBr_3$, Bromarsen,

welches man als weisse krystallinische Masse erhält bei Einwirkung von Arsen auf eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff und Verdunsten der erhaltenen Lösung, findet in der Medizin Anwendung.

Sauerstoffverbindungen des Arsens.

Arsentrioxyd, As_2O_3; Arsenige Säure, AsO_3H_3.

Acidum arsenicosum (Arsenik, weisser Arsenik, weisses Arsenglas).

Das Arsentrioxyd kommt in der Natur in geringer Menge als Arsenblüte vor. Alles Arsentrioxyd wird entweder durch Rösten arsenhaltiger Erze (Kobalt-, Nickel-, Silber-, Zinnerze u. s. w.) als Nebenprodukt oder durch Rösten von Arsenkies

gewonnen. Die sich beim Rösten (Erhitzen bei Luftzutritt) bildenden Dämpfe von Arsentrioxyd werden in Kammern (sogenannte Giftkanäle) geleitet, wo sich das gebildete Arsentrioxyd in Form eines weissen Pulvers kondensiert (Giftmehl). Durch Sublimation in eisernen Retorten wird es gereinigt und als weisse, durchscheinende, glasige Stücke erhalten; amorphes Arsentrioxyd (spec. Gew. 3, 78). Beim Aufbewahren gehen nach einiger Zeit diese amorphen Massen in den krystallinischen Zustand über, sie werden undurchsichtig, porzellanartig (spec. Gew. 3,69). Das Arsentrioxyd ist in Wasser schwer löslich (in krystallisiertem Zustande bedarf 1 Teil 355 Teile Wasser von 15° C., während das amorphe Arsentrioxyd sich in 108 Teilen Wasser löst). Leichter ist das Arsentrioxyd löslich in salzsäurehaltigem Wasser, sehr leicht in kohlensauren und ätzenden Alkalien (unter Bildung arsenigsaurer Salze). Aus der salzsauren Lösung krystallisiert Arsentrioxyd in Oktaedern. Bei der Krystallisation von Arsentrioxyd findet Lichterscheinung statt. Arsentrioxyd sublimiert bei 218° C., ohne zu schmelzen. Bei höherem Drucke schmilzt es. Beim Erhitzen mit Kohle wird Arsentrioxyd unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches zu Arsen reduziert. Geschieht das in einer Glasröhre, so erhält man einen Arsenspiegel. Wasserstoffgas im Momente des Entstehens führt es in Arsenwasserstoff, kochende Salzsäure in Arsentrichlorid über. Durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, Jod, wird Arsentrioxyd in Arsenpentoxyd verwandelt. Das Hydrat des Arsentrioxyds, die arsenige Säure, AsO_3H_3, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihre Salze, die arsenigsauren Salze, heissen Arsenite. Sie ist 3basisch. Arsentrioxyd ist ein heftiges Gift. Seine Hauptwirkung beruht darauf, dass es den zum Atmen von dem Blute gelieferten Sauerstoff an sich reisst und sich zu Arsensäure oxydiert. Während 0,1 g Arsentrioxyd hinreicht, einen Menschen zu töten, können bei allmählicher Angewöhnung grosse Mengen Arsenik vertragen werden (Arsenikesser). Für niedere Organismen, z. B. Pilze, ist Arsentrioxyd ungiftig. Bei Arsenvergiftungen sind rasch Brechmittel (Magenpumpe), z. B. Kupfervitriol (1:60), Brechweinstein, 0,15 g, ausserdem frisch bereitetes Eisenhydroxyd $Fe_2(OH)_6$ zu reichen, welches mit der arsenigen Säure eine unlösliche Verbindung bildet (Ferriarsenit). Hierzu wird eine Lösung benützt (Antidotum arsenici) von 100 g Ferrisulfatlösung, 10prozentig, 250 g Wasser, gemischt mit einer Anreibung von 15 g Magnesiumoxyd (Magnesia usta) und 250 g Wasser. Das Arsentrioxyd findet Anwendung zur Herstellung von Farben, z. B. Schweinfurter Grün, als Konservierungsmittel zum Ausstopfen von Tierbälgen (Arsenikseife mit 10—20 % As_2O_3), zur Aufbewahrung von Leichenteilen (Wickersheimer'sche Flüssigkeit, 100 g Alaun, 25 g Kochsalz, 12 g Salpeter, 60 g Pottasche, 20 g arsenige Säure, 3 l Wasser, 1500 g Glycerin, 300 g Methylalkohol), ferner in der Kattundruckerei (in Glycerin gelöst, sogenanntes Arsenglycerin) als Beize, in der Teerfarbenfabri-

kation, zur Entfärbung bei der Glasfabrikation (sogenannte Reinigung), indem das vorhandene Eisenoxydul durch das Arsentrioxyd in Eisenoxyd übergeführt wird, welch letzteres eine farblose Glasmasse liefert, während sich das Arsen verflüchtigt, ferner in der Medizin, in der Metallfärbung (Graubeizen von Messing) u. s. w. Die Arsenverbindungen, mit wasserfreier Soda gemischt und auf Kohle mit der Reduktionsflamme behandelt (Lötrohr), geben einen weissen, sehr flüchtigen Beschlag unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches. Arsenige Säure in salzsaurer Lösung wird durch Schwefelwasserstoff in Schwefelarsen (gelber Niederschlag) verwandelt, unlöslich in Salzsäure, löslich in Schwefelammonium und in Ammonkarbonat. Kupfersulfatlösung giebt in mit Ammoniak neutralisierten Lösungen der arsenigen Säure einen gelbgrünen Niederschlag von Kupferarsenit.

Arsensäure-Anhydrid (Arsenpentoxyd), As_2O_5, **Arsensäure** (Orthoarsensäure) AsO_4H_3.

Die Arsensäure wird durch Oxydation der arsenigen Säure mittels starker Salpetersäure oder Chlor dargestellt (4 Teile As_2O_3, 3 Teile Salpetersäure, spec. Gew. 1,35). Nach dem Abdampfen der Lösung erhält man leicht zerfliessliche rhombische Krystalle der Arsensäure. $AsO_4H_3 + \frac{1}{2} H_2O$. Beim Erhitzen verlieren diese Wasser und gehen dann in Pyroarsensäure über, $As_2O_7H_4$, bei weiterem Erhitzen entsteht dann Metarsensäure, AsO_3H. Zuletzt verbleibt Arsenpentoxyd, As_2O_5. Die Arsensäure löst sich leicht in Wasser. Sie ist 3basisch, ihre Salze heissen Arsenate. Im Handel ist für technische Zwecke meist eine konzentrierte Lösung der Arsensäure mit 68—73 % As_2O_5. Die Arsensäure wird hauptsächlich in Form ihres Natronsalzes als Beize in der Zeugdruckerei, Türkisch-Rotfärberei, Teerfarbenfabrikation u. s. w. verwendet. Die Verbindungen der Arsensäure sind ganz analog denen der Phosphorsäure zusammengesetzt. In salzsaurer Lösung erzeugt Schwefelwasserstoff beim Erwärmen einen gelben Niederschlag von Arsenpentasulfid, As_2S_5, welches sich leicht in Arsentrisulfid, As_2S_3, und Schwefel zersetzt. Mit Magnesiamixtur giebt die Arsensäure wie die Phosphorsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniakmagnesia. Ebenso wird aus salpetersaurer Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak analog der Phosphorsäure ein gelber Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium erhalten.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Mit Schwefel bildet Arsen durch Zusammenschmelzen mit demselben mehrere Verbindungen, nämlich As_2S_3, As_2S_5, As_2S_2.

Arsentrisulfid, Schwefelarsen, As_2S_3 (Operment, Rauschgelb, Gelbglas).

Arsenicum citrinum.

in der Natur als Auripigment in Form einer blätterigen, goldgelben Masse vorkommend, künstlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Arsen oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von arseniger Säure erhalten; specifisches Gewicht 3,4. In Wasser ist das Arsentrisulfid unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren (daher ungiftig), leicht löslich in Natronlauge, Ammoniumkarbonat, Schwefelammonium. Es dient als Malerfarbe (Königgelb), seine Lösung in Schwefelammonium in der Metallfärberei, als Entharrungsmittel (Rhusma, 9 Teile Kalk, 1 Teil Arsentrisulfid, dessen Wirkung auf der Bildung von Calciumsulfhydrat beruht; in der Feuerwerkerei zur Herstellung weisser Flammen (4 Teile Auripigment, 15 Teile Schwefel, 50 Teile Salpeter). Beim Lösen der Arsensulfide in Alkalisulfiden entstehen Salze (Sulfosalze) der hypothetischen Arsensulfosäure, AsS_3K_3, auch AsS_4K_3.

Arsendisulfid, As_2S_2 (rotes Arsen, Rubinschwefel, Rauschrot).

Arsenicum rubrum.

In der Natur als Realgar vorkommend, wird es künstlich durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel, bezw. Erhitzen von Arsenkies mit Schwefelkies als schöne, rubinrote Masse von muscheligem Bruche (sogenanntes Rotglas), erhalten. Es ist sublimierbar.

Arsenpentasulfid, As_2S_5.

scheidet sich auf Zusatz von Säuren zu einer Lösung von Natriumsulfarseniat als gelbes Pulver aus.

Während Arsen im freien Zustande schon einen metallähnlichen Charakter zeigt, ist es in seinen Verbindungen von metalloïdem Charakter (dem Schwefel ähnlich).

Antimon.

Stibium. — Sb.

Atomgewicht: Sb = 120. — Molekulargewicht: Sb_2 = 240.

Das Antimon, auch Spiessglanz genannt, ist schon seit dem 15. Jahrhundert bekannt und findet sich sehr selten in gediegenem Zustande, ziemlich verbreitet aber mit Schwefel verbunden als Schwefelantimon, Sb_2S_3 (Grauspiessglanzerz), auch als Oxyd, Sb_2O_3 (Weissspiessglanzerz) und mit verschiedenen Metallen verbunden. Es ist ein fast stetiger Begleiter des Arsens in vielen seiner Erze. Als Ausgangspunkt der Antimondarstellung dient das Grauspiessglanzerz. Dasselbe, leicht schmelzbar, wird zuerst durch Aussaigern (Ausschmelzen bei niederer Temperatur) von der Gangart getrennt. Aus dem so erhaltenen rohen Schwefelantimon mit ca. 98 % Sb_2S_3 (Antimonium crudum) wird das reine Antimon durch Schmelzen mit Eisen oder Kohle, $Sb_2S_3 + Fe_3 = 3\,FeS + Sb_2$, oder durch Niederschmelzen des gerösteten Schwefelantimons mit Kohle im Tiegel oder Hochofen erhalten. $Sb_2S_3 + 9\,O = Sb_2O_3 + 3\,SO_2$; $Sb_2O_3 + C_3 = Sb_2 + 3\,CO$. Das so erhaltene Antimon (Spiessglanzkönig, regulus antimonii) wird von den noch enthaltenen geringen Mengen Schwefel, Arsen und Blei durch Schmelzen mit Salpeter gereinigt, indem diese Verunreinigungen hierbei oxydiert werden und in die Schlacke gehen. Auch elektrolytisch wird in neuester Zeit das Antimon hergestellt. Das Antimon des Handels enthält im Durchschnitte 98,81 % Antimon, 0,34 % Eisen, 0,02 % Kupfer, 0,36 % Arsen, 0,12 % Schwefel und 0,34 % Blei. Das Antimon, welches infolge seiner ausgesprochenen metallischen Eigenschaften als Metall betrachtet wird, ist von silberweisser Farbe, krystallinisch (Rhomboeder), von deutlichem Metallglanze; specifisches Gewicht 6,7; Schmelzpunkt 430° C. Das Antimon ist spröde, lässt sich leicht pulvern und verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In der Weissglut ist es flüchtig, kann destilliert werden, und beim Erhitzen an der Luft verbreitet es unter Bildung von Antimonoxyd weisse Dämpfe. Eine geschmolzene Antimonkugel zerteilt sich, wenn man sie von einer gewissen Höhe herabfallen lässt, in eine Menge kleiner, leuchtender, rauchender Kügelchen, welche von einem Mittelpunkte nach allen Richtungen auseinanderlaufen. Beim Erstarren dehnt sich das geschmolzene Metall nicht aus; dasselbe ist härter als Kupfer; in Salzsäure und kalter Schwefelsäure ist Antimon nicht löslich. Heisse Schwefelsäure löst es zu Antimonsulfat, $Sb_2(SO_4)_3$. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es in unlösliches Antimonoxyd, Sb_2O_3, konzentrierte Salpetersäure in Metantimonsäure, SbO_3H. Königswasser löst es zu Antimonchlorid; gepulvertes Antimon entzündet sich im Chlorgase unter Bildung von Antimontrichlorid. Es verbindet

sich direkt mit den Halogenen und den meisten anderen Elementen. Antimon, anderen Metallen zugesetzt, macht dieselben glänzender, härter und spröder. Am wichtigsten von seinen Legierungen sind das Letternmetall (Buchdruckerlettern mit 80 % Blei, 20 % Antimon), das Britaniametall, eine sehr weisse, harte Legierung mit 90 % Zinn und 10 % Antimon, das Hartblei mit 12 % Antimon, ferner das Lagermetall mit ca. 77,8 % Zinn, 19,4 % Antimon und 2,8 % Zink. Die aus Britanniametall gefertigten Waren werden häufig galvanisch versilbert. Durch Fällen einer Antimontrichloridlösung mit metallischem Zink wird das Antimon in fein verteilter Form als schwarzes Pulver erhalten, welches unter dem Namen Eisenschwarz im Handel ist. Dieses dient zum Bronzieren von Zinkguss, Gips, Färben von Pappendeckel u. s. w., indem es den Gegenständen das Aussehen von blankem Stahl verleiht und durch Reiben glänzend wird. Gegenstände aus Antimon, sowie Antimonlegierungen können mit verdünnter Salpetersäure geätzt werden. Die Antimonverbindungen sind den Arsenverbindungen sehr ähnlich. Sie sind giftig und wirken in kleinen Mengen brechenerregend. Die Antimonverbindungen werden in der Feuerwerkerei (Schwefelantimon), in der Färberei als Beizmittel, z. B. Brechweinstein, angewandt, indem das Antimonoxyd sich mit Gerbsäure als Antimonoxydlack auf der Faser niederschlägt, welcher dann die Farbstoffe auf der Faser befestigt. Haften solche antimonhaltige Beizen an Kleiderstoffen noch an, sind sie nicht durch Waschen vollständig entfernt worden, so können sie zu Entzündungserscheinungen der Haut Anlass geben, mit welcher sie in Berührung kommen. Antimonverbindungen fanden früher in der Medizin eine ausgedehnte Anwendung.

Wasserstoffverbindung des Antimons.

Antimonwasserstoff. SbH_3.

Antimonwasserstoff verhält sich ganz analog dem Arsenwasserstoff. Unterscheidungen von diesem siehe bei Arsenwasserstoff.

Verbindungen des Antimon's mit den Halogenen.

Antimonchlorid, Antimontrichlorid (Antimonchlorür), $SbCl_3$.

Stibium chloratum.

Antimonchlorid bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Antimon oder beim Auflösen von Schwefelantimon oder

Antimonoxyd in Salzsäure. $Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$. Wird die so erhaltene Lösung destilliert, so erhält man zuerst die freie, überschüssig vorhandene Salzsäure; dann aber destilliert Antimonchlorid über, welches zu einer blättrig-butterartigen krystallinischen Masse erstarrt (Antimonbutter — Butyrum antimonii). Eine Lösung desselben (spec. Gew. 1,3 bis 1,36 mit ca. 40 % $SbCl_3$) ist im Handel unter dem Namen liquor stibii chlorati. Durch Wasser wird Antimonchlorid zersetzt unter Bildung eines weissen, unlöslichen Niederschlages, des Antimonoxychlorids (Algaroth-Pulver). $SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2\,HCl$. Will man daher eine Lösung von Antimonchlorid mit Wasser verdünnen, so muss man, um genannte Zersetzung zu vermeiden, dem Wasser Salzsäure oder Weinsteinsäure zusetzen. Das Antimonchlorid dient in der Veterinärpraxis als Ätzmittel, in der Metallindustrie als Färbungsmittel der Metalle, z. B. Brünieren der Gewehrläufe, zum Färben des Messings, zur Herstellung von Eisenschwarz u. s. w.

Antimonpentachlorid oder Antimonperchlorid. $SbCl_5$.

Dieses entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Antimontrichlorid. Es ist eine gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Ähnliche Verbindungen bilden auch die anderen Halogene mit Antimon.

Sauerstoffverbindungen des Antimons.

Antimonoxyd, Sb_2O_3 (Antimonige Säure).

entsteht beim Verbrennen von Antimon an der Luft, bei der Oxydation des Antimons mit verdünnter Salpetersäure als weisses krystallinisches Pulver mit giftigen Eigenschaften. Dasselbe besitzt einen vorwiegend basischen Charakter und bildet mit Säuren Salze, z. B. Antimon-Sulfat, $Sb_2(SO_4)_3$. Das der arsenigen Säure (AsO_3H_3) entsprechende Hydrat ist nicht bekannt, wohl aber das der metarsenigen Säure entsprechende Hydrat, SbO_2H = $SbO.OH$), Antimonoxydhydrat oder Antimonige Säure. Es entsteht beim Zersetzen von Antimontrichlorid mit Natriumkarbonat. Beim Kochen der Lösung geht es in Sb_2O_3 über. In verdünnten Alkalien ist es unter Bildung salzartiger Verbindungen löslich. Es geht auch mit Säuren Verbindungen ein, indem der Wasserstoff der Säure durch die einwertige Gruppe SbO (Antimonyl genannt) ersetzt wird, z. B. NO_3SbO, Antimonylnitrat. Das Antimonoxyd dient zur Herstellung von Antimonsalzen, von Brechweinstein, von Neapelgelb (s. bei Blei) u. s. w.

Antimonsäure-Anhydrid, Antimonpentoxyd, Sb_2O_5.
Antimonsäure (Metantimonsäure) SbO_3H, und Pyroantimonsäure, $Sb_2O_7H_4$.

Erhitzt man Antimon mit konzentrierter Salpetersäure, so erhält man ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, die Metantimonsäure, SbO_3H. Deren Salze entstehen beim Glühen von Antimon mit Salpeter, SbO_3K. Beim Mischen von Antimonpentachlorid mit Wasser scheidet sich die Pyroantimonsäure, $Sb_2O_7H_4$, aus. Deren Salze entstehen beim Schmelzen von Antimonsäure mit Ätzalkalien. Ihr Kalisalz entsteht beim Schmelzen von metantimonsaurem Kali mit Kaliumhydroxyd $2\ SbO_3K + 2\ KOH = Sb_2O_7K_4 + H_2O$. Letzteres Salz zerfällt mit viel Wasser in saures pyroantimonsaures Kali, $H_2K_2Sb_2O_7$ (empfindliches Reagens auf Natriumsalze durch Bildung von unlöslichem pyroantimonsaurem Natrium, $H_2Na_2Sb_2O_7$). Sowohl die Meta- als auch die Pyroantimonsäure geben beim Glühen ein gelbes Pulver von Antimonpentoxyd. Bei fortgesetztem Glühen entweicht Sauerstoff, und es bleibt die Verbindung Sb_2O_4, Antimontetroxyd oder antimonsaures Antimonyl, SbO_3SbO. Diese Verbindung entsteht auch beim Rösten von Schwefelantimon (Spiessglanzasche).

Schwefelverbindungen des Antimons.

Antimontrisulfid, Schwefelantimon, Sb_2S_3.

Stibium sulfuratum.

Es findet sich in der Natur (Ungarn, Böhmen, Japan) als Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz und ist der Ausgangspunkt der Antimongewinnung (s. d.). Es bildet strahligkrystallinische Massen von dunkelgrauer Farbe und metallischem Glanze, spec. Gew. 4,7. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimiert dann. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Antimontrichloridlösung, so erhält man das Schwefelantimon in Form eines orange-gelb gefärbten Niederschlages, welcher, getrocknet und geschmolzen, ebenfalls graues Schwefelantimon liefert. In Salzsäure ist dasselbe unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich. Das Schwefelantimon ist der Ausgangspunkt für die Darstellung aller Antimonpräparate. Besonders wird es angewandt zu Feuerwerksätzen (Weissfeuer,

1 Teil Schwefelantimon, 1 Teil Kohle, 8 Teile Salpeter), zu Zündsätzen, mit chlorsaurem Kali gemischt, bei der Fabrikation der schwedischen Zündhölzern.

Antimonoxysulfid, Sb_2OS_2.

Diese Verbindung findet sich als Rotspiessglanzerz in der Natur und wird künstlich als sogenannter Antimonzinnober in Form einer schönen roten Farbe erhalten beim Erhitzen einer Antimontrichloridlösung mit Natriumthiosulfat. Dies ist eine licht- und luftbeständige Malerfarbe. Ältere, früher viel verwendete Präparate, die zumeist durch Schmelzen von Schwefelantimon allein oder mit Schwefel und Salpeter hergestellt wurden, und hauptsächlich Antimonoxysulfid darstellen, sind das Spiessglanzglas, Antimonium diaphoreticum (schweisstreibendes Antimon) und der Kermes (amorphes, braunes Schwefelantimon mit Antimonoxyd), $Sb_2S_3 + Sb_2O_3$.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5, fünffach Schwefelantimon,

Goldschwefel, Sulfur auratum, Stibium sulfuratum aurantiacum.

Man erhält denselben durch Fällen einer Antimonsäurelösung mit Schwefelwasserstoff oder durch Zersetzen des durch Kochen von Schwefelantimon mit Schwefel und Natronlauge erhaltenen Natriumsulfoantimoniates (Schlipp'sches Salz) $SbS_4Na_3 + 9\ H_2O$, mit Säuren. $2\ SbS_4Na_3 + 6\ HCl = Sb_2S_5 + 6\ NaCl + 3\ H_2S$; orangerotes Pulver, das beim Erhitzen in Sb_2S_3 und Schwefel zerfällt. Es ist löslich in Schwefelammonium und in starker Salzsäure, in letzterer unter Abscheidung von Schwefel. Es wird in der Medizin, vielfach in der Technik, besonders zum Färben von Kautschukwaren und besonders bei der Metallfärbung angewandt. Antimon enthaltende Farben dürfen zur Herstellung und zur Umhüllung von Nahrungs- und Genussmitteln nach dem deutschen Reichsgesetze vom 5. Juli 1887 nicht angewandt werden. Ausgenommen sind hiervon Antimonpentasulfid in der Gummimasse und die Antimonverbindungen in Glasurmassen, d. i eingebrannte Farben. Das Antimon wird leicht daran erkannt, dass es sich in Salpetersäure nicht löst, sondern nur in weisses Antimonoxyd bezw. Metantimonsäure verwandelt. (Gleiches Verhalten zeigt von allen Metallen nur noch das Zinn.) Aus Antimonlösungen fällt Zink schwarzes, fein verteiltes metallisches Antimon (sogen. Eisenenschwarz, s. auch S. 190). Nimmt man diese Operation in einem Platin-

gefässe vor, so bildet das sich ausscheidende Antimon festhaftende schwarze Flecken auf dem Platin. Antimonlösungen werden durch Schwefelwasserstoff orangefarbig gefällt, Sb_2S_3, welches sich nicht in Ammoniumkarbonat (Unterschied von Arsen), wohl aber in Schwefelammonium $SbS_4(NH_4)_3$ auflöst. Die Antimonchloride werden durch Wasser zersetzt. Gegenwart von Weinsteinsäure hindert diese Fällung. Mit Soda gemischt und auf der Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, geben Antimonverbindungen einen bläulich-weissen flüchtigen Beschlag, vertreibbar in der Oxydationsflamme, ausserdem ein sprödes, glänzendes Metallkorn.

Vanadin, Niob, Tantal.

Diese 3 Elemente stehen in naher Beziehung zur Phosphorgruppe, haben jedoch einen mehr metallischen Charakter. Auch haben dieselben Ähnlichkeit mit Eisen, Chrom und Wolfram, von welchen Elementen sie in ihren natürlichen Verbindungen meistens begleitet werden.

Vanadin.

Vanadium. — Vd.

Atomgewicht: Vd = 51,2.

Von Seffstroem 1830 entdeckt, findet es sich meist als Vanadinsäure in Verbindung mit Blei, Vanadinbleierz $(3\,Pb(Vd_2O_8)_3 + PbCl_2)$ und in einigen Eisenerzen sowie in vanadhaltigem Anthracit der Kordilleren. Das Vanadin stellt ein weissgraues, metallglänzendes Pulver dar (spec. Gew. 5,5) und wird hergestellt durch Glühen von Vanadinchlorid im Wasserstoffstrom. In Salpetersäure ist das Vanadium oder Vanadin mit blauer Farbe löslich. Das Vanadin bildet hauptsächlich folgende Verbindungen: Vanadintrichlorid, $VdCl_3$, Vanadinoxychlorid, $VdOCl_3$, Vanadinoxyd, Vd_2O_3, Vanadinpentoxyd, Vd_2O_5, Vanadinsäure, VdO_4H_3, Metavanadinsäure, VdO_3H, Vanadindichlorid, $VdCl_2$, Vanadintetrachlorid. $VdCl_4$, Vanadinoxydul, VdO. Die vanadinsauren Salze, besonders das vanadinsaure Ammoniak, finden Anwendung in der Färberei zur Herstellung des sogenannten Vanadinschwarz (mit Blauholz), neuerdings in der Metallurgie zur Herstellung von Ferro-Vanad, Vanadbronze u. s. w.

Niob. Tantal.

Niobium. — Nb. Tantalium.

Atomgewicht: Nb = 94,2. Atomgewicht: Ta = 183.

Das Niob wurde von Heinrich Rose 1844 entdeckt und findet sich hauptsächlich im Columbit $FeO(NbTa)_2O_5$.

Das Tantal wurde 1801 von Hatchet entdeckt und kommt hauptsächlich im Tantalit $FeOTa_2O_5$ vor. Die hauptsächlichsten Verbindungen sind das Niobiumchlorid, $NbCl_5$, Niobsäure, NbO_4H_3, und Niobsäureanhydrid, Nb_2O_5, und Tantalchlorid, $TaCl_5$, Tantalsäure, TaO_4H_3 und Tantalsäureanhydrid, Ta_2O_5. Im freien Zustande sind diese Elemente bisher nicht bekannt.

2. Schwer schmelzbare oder unschmelzbare Nichtmetalle.

Kohlenstoff.

Silicium.

(Das zu der Gruppe des Kohlenstoffes gehörige Zinn und Germanium findet sich bei den Metallen.)

Titan, Zirkonium, Thorium.

Bor.

Gruppe des Kohlenstoffes.

An den Kohlenstoff schliessen sich als ähnliche Elemente an das Silicium und von den Metallen das Zinn und Germanium. Auch bei dieser Gruppe nimmt mit steigendem Atomgewicht der metalloïde Charakter ab und der metallische zu.

Die Glieder dieser Gruppe vereinigen sich mit je 4 Atomen Wasserstoff und 4 Atomen Halogenen. In naher Beziehung zur Gruppe des Kohlenstoffes stehen noch die Elemente: Titan, Zirkonium, Thorium (s. d.).

	Kohlenstoff	Silicium	Zinn
Atomgewicht	12	28	118
Specifisches Gewicht	3,5—2,2	2,49	7,3
Schmelzpunkt	—	—	228

Kohlenstoff.

Carboneum. — C.

Atomgewicht: C = 12.

Der Kohlenstoff, dessen elementare Natur 1771—1779 von Lavoisier erkannt wurde, kommt in der Natur in ungeheuer

grosser Menge vor, teils im freien Zustande in verschiedenen Gestalten oder Modifikationen, nämlich als Diamant, Graphit und amorpher Kohlenstoff (Kohlen der verschiedensten Art), teils verbunden mit Sauerstoff als Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid, welches frei in der Atmosphäre ist, mit Calcium und Magnesium verbunden als Kalkstein und Dolomit die Hauptmasse unserer Gebirge bildet.

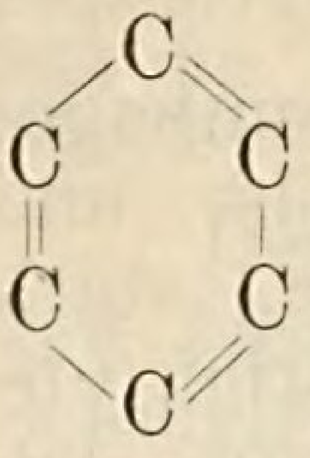
In der Atmosphäre sind einer Berechnung nach in Form von Kohlenstoffdioxyd (2553 Billionen kg Kohlensäure) über 640 Billionen kg Kohlenstoff vorhanden, eine Menge, welche mehr beträgt, als das Gewicht aller Pflanzen und der bekannten Braun-, Steinkohlen- und Torflager auf der ganzen Erde.

Ausserdem ist der Kohlenstoff ein wesentlicher Bestandteil aller organischen Verbindungen des Pflanzen- und Tierkörpers. Der Kohlenstoff ist der Träger des organischen Lebens. Alle Lebewesen enthalten einen grossen Prozentsatz Kohlenstoff. Mit Wasserstoff zu grossen Molekularkomplexen verbunden finden wir den Kohlenstoff in den in ungeheurer Menge vorkommenden Petroleum- und Erdöllagern, in den Ozokerit-, Erdwachs-, Asphaltlagern (Zersetzungsprodukte vorweltlicher Tierleiber).

Ein menschlicher Körper von 70 kg Gewicht enthält in den verschiedensten Verbindungen ca. 12 kg Kohlenstoff. In den zu 1438 Millionen angenommenen Bewohnern unserer Erde sind ca. 17257 Millionen kg Kohlenstoff in den verschiedensten Formen auf der Wanderung. Ein Mensch nimmt mit den Nahrungsmitteln täglich ca. 317 g Kohlenstoff zu sich.

Der Kohlenstoff liefert in Verbindung mit verhältnismässig wenigen Elementen nämlich Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, geringen Mengen Schwefel und Phosphor in den verschiedensten Verhältnissen die unendliche Reihe der sogenannten organischen Körper, d. i. jene Kohlenstoffverbindungen der Pflanzen und Tiere, welche teils als solche, teils in einer gewissen Struktur (organisiert) als Zellen, Gewebe u. s. w. diese Körper aufbauen. Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen heisst deshalb auch die organische Chemie und wird infolge ihres Umfanges für sich besonders abgehandelt. Der Kohlenstoff ist 4wertig. Bedeutungsvoll und Ursache der so grossen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen ist die Eigenschaft der Kohlenstoffatome, sich ketten- und ringförmig miteinander zu verbinden. Wie bei fast allen anderen Elementen, z. B. Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, durch Zusammenlagerung mehrerer Atome zu einem Molekül verschiedene Modifikationen (Allotropien) entstehen, d. h. Körper von gleicher Zusammensetzung, aber von verschiedenen Eigenschaften, finden wir diese Eigenschaft in höchst ausgedehntem Masse beim Kohlenstoff, indem dessen Atome in hohem Grade die Eigenschaft besitzen, sich gegenseitig miteinander zu verbinden, ihre Valenzen zu sättigen, wobei sie Kerne, Ringe oder Ketten bilden, welche aus verschiedener Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehen und in verschiedener Weise miteinander verbunden sind, auch durch Zusammenlagerung solcher Ketten oder Ringe weitere Mole-

kularkomplexe bilden können, z. B. C≡C, C—C—C—C—C—C.



In allen Modifikationen ist der Kohlenstoff ein fester, selbst in den höchsten Temperaturen unschmelzbarer, nicht flüchtiger Körper, welcher erst bei höherer Temperatur sich mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2 verbindet. In allen Modifikationen ist der Kohlenstoff ein geschmackloser, geruchloser, von Säuren, Alkalien u. s. w. wenig oder gar nicht angreifbarer Körper. Der Kohlenstoff ist löslich in geschmolzenem Eisen und in schmelzenden Silikaten, aus welchen Lösungen er beim Erkalten in Form von Graphit auskrystallisiert. Der Kohlenstoff kommt in verschiedenen Gestalten oder Modifikationen vor. 1) Der Diamant*) ist der reinste Kohlenstoff. Er krystallisiert im regulären System, specifisches Gewicht 3,5—3,6. Er ist der härteste Körper, besitzt starken Glanz und hohes Lichtbrechungsvermögen. Zumeist ist er farblos, öfters auch durch Verunreinigungen gefärbt. Der Diamant ist spröde; seine Klarheit wird als sein Wasser, sein Farbenspiel als sein Feuer bezeichnet. Im Sauerstoffgase erhitzt, verbrennt der Diamant zu Kohlendioxyd. Im elektrischen Lichtbogen verwandelt er sich in einen graphitähnlichen Körper. Beim Reiben wird der Diamant elektrisch, ist aber selbst ein Nichtleiter der Elektricität. Von Salpetersäure und chlorsaurem Kali wird er nicht angegriffen (Unterschied von Graphit). Der Diamant findet sich im aufgeschwemmten Lande, selten in Glimmerschiefer, besonders in Brasilien, Indien, Afrika und im Ural. Nach dem Schleifen erscheint er als Edelstein entweder in Form von Brillanten oder Rosetten. Während der Brillant in Form zweier, mit der Grundfläche vereinigter Kegeln erscheint, haben die Rosetten glatte Grundfläche und gewölbte Oberfläche. Der Diamant wird im Handel nach Karaten verkauft (1 Karat = 0,205 g). Die Entstehung und Bildung des Diamanten ist noch unbekannt, und trotz der mannigfachsten Versuche ist es noch nicht gelungen, den Kohlenstoff mit Sicherheit in diese Modifikation überzuführen. Der Diamant ist der geschätzteste Edelstein. Unter dem Namen Karbon sind sogenannte amorphe Diamanten, Gemische von Diamant mit schwarzer Kohle, welche in Brasilien vorkommen, im Handel und werden wie Diamant-Bort (Diamantpulver zum Schleifen von Edelsteinen) benützt (s. auch Bordiamanten bei Bor). Der echte Diamant lässt sich von Nachahmungen (Glasflüssen) unterscheiden mittels des specifischen Gewichtes und dadurch, dass er von der Feile nicht wie letztere angegriffen wird. Während Aluminium auf etwas angefeuchtetem Glas unverwischbare Schriftzüge giebt, bleibt der Diamant davon unverändert. Der Diamant kann nur durch sein eigenes Pulver geschliffen werden. Infolge seiner Härte dient der Diamant

*) Von ἀδάμας „unbezwinglich" (wegen seiner Härte).

zum Glasschneiden, zum Schreiben auf Glas, zur Herstellung optischer Linsen (Schleifen) u. s. w.

2) Der Graphit*), auch Reissblei, Wasserblei (Plumbago) genannt, kommt teils krystallisiert (hexagonal), teils, und das meistens, als amorphe, weiche, blättchenartige, stark abfärbende Masse von grau-schwarzer, glänzender Farbe, undurchsichtig, in den ältesten Gebirgen abgelagert vor, besonders in England, Böhmen, in den Gruben von Nordamerika (Borrowdale), Sibirien, Kalifornien, Ceylon, in Russland, auch in Bayern, besonders bei Passau. Specifisches Gewicht 2,25. Der Graphit ist wie der Diamant unschmelzbar und verbrennt an der Luft schwer, leichter im Sauerstoffstrome, zu Kohlendioxyd unter Hinterlassung einer meist aus Kieselerde und Eisenoxyd bestehenden Asche (3—5 % und mehr). Er leitet im Gegensatz zum Diamant gut die Wärme und Elektricität. Der Graphit kann auch künstlich erhalten werden durch Schmelzen von amorpher Kohle mit Eisen. Beim Erkalten scheidet sich Graphit in glänzenden Blättchen aus. Auf solche Weise entsteht beim Hochofenprozess sehr oft Graphit beim langsamen Erkalten des kohlenstoffreichen Roheisens. Graues Eisen hinterlässt beim Behandeln mit Säuren Graphit. Auch schmelzende Silikate lösen Kohlenstoff und scheiden denselben beim Erkalten in Form von Graphit aus. (Z. B. 1 Teil Kaliglas, $^1/_4$ Teil Flussspat und etwas Russ.) Graphit wird durch ein Oxydationsgemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kali in unlösliches Graphitoxyd umgewandelt. Der Graphit selbst kann wieder in 2 verschiedenen Modifikationen erscheinen, als Graphit und Graphitit. Diese unterscheiden sich durch die Salpetersäure-Reaktion.

Erstere, die Graphite, geben, mit Salpetersäure von 1,52—1,59 specifischem Gewichte befeuchtet und dann geglüht, eine aufgeblähte, wurmähnliche Masse, während letztere, die Graphitite, bei der gleichen Behandlung diese Erscheinung nicht zeigen. Zu den ersteren gehören die Graphite von Ceylon, Norwegen, Kanada, zu den letzteren die Graphite von Passau, Sibirien und die künstlichen Graphite. Der Graphit tritt amorph auf im Graphit von Wunsiedel und krystallisiert im sibirischen Graphit.

Der Graphit giebt auf Papier einen bleigrauen Strich, daher Reissblei genannt. Zur Fabrikation von Bleistiften wird der Graphit seit Mitte des 16. Jahrhunderts benützt seit Auffindung der englischen Graphitgruben. Gegenwärtig dient zur Bleistiftfabrikation besonders der böhmische Graphit.

Derselbe wird zuerst geschlemmt, in Filterpressen in Form von Kuchen gebracht, dann mit verschiedenen Mengen geschlemmten Thones (teils als Bindemittel, teils als Härtemittel; je mehr Thon desto härter werden die Bleistifte) gemischt und die elastische Paste aus Stahlcylindern zu endlosen dünnen Stangen durch dünne Öffnungen gepresst. Die erhaltenen Stäbchen sind nach dem Trocknen spröde und werden erst durch Glühen in luftdicht verschlossenen Graphittiegeln (bis zu 1500° C.) zum Schreiben tauglich. (Das zur Bleistiftfabrikation verwendete Cedernholz kommt aus Amerika, Juniperus virginiana.) Die

*) Von γράφειν, schreiben.

so vorbereiteten Stäbchen werden dann in mit einem Nutfalz versehene Hölzchen eingelegt und zusammengeleimt. Die Beschaffenheit und Reinheit des Thones (Alkaligehalt u. s. w.) ist von grossem Einfluss auf die Weichheit u. s. w. der Bleistifte.

Der Graphit dient infolge seiner schweren Verbrennlichkeit ausserdem zur Herstellung von Schmelztiegeln (Passauer Schmelztiegel. Diese bestehen aus 6 Teilen Thon und 3 bis 4 Teilen Graphit, sind feuerbeständig, halten Temperaturwechsel gut aus und schwinden wenig. Da sie im Innern durch den Graphitgehalt reduzierend wirken, dienen sie hauptsächlich zu Metallschmelzungen). Ferner dient der Graphit zum Schwärzen von Ofenröhren, zur Vermeidung der Reibung an Maschinenteilen und Räderwerken (Graphit mit Vaselin), als Elektricitätsleiter bei galvanischen Prozessen, zum Leitendmachen von nichtmetallischen Formen behufs galvanischer Metallüberzüge, zur Herstellung von sogenanntem Nadelpapier, wobei Graphit der Papiermasse zugesetzt wird, als Rostschutzmittel zum Anstrich (Graphit mit Leinöl), ferner als Farbe, indem er unveränderlich ist an der Luft und am Lichte und mit allen anderen Farben und Bindemitteln gemischt werden kann.

Für galvanische Zwecke kann nur reinster Graphit angewendet werden. Zu diesem Zwecke wird derselbe entweder mit Säuren, besonders Flusssäure, von mineralischen Stoffen befreit oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure und chlorsauren Kalke behandelt, wodurch er in ein sehr voluminöses Pulver verwandelt wird, das beim Schlemmen leicht die Aschenbestandteile absondert. Gleichfalls zum Reinigen des Graphites wird sein Verhalten zur Salpetersäure (Befeuchten, Schlemmen und Glühen) benützt. Für die Galvanoplastik ist hauptsächlich auch die Struktur des Graphites (Blättchen) von Bedeutung.

3) Amorpher Kohlenstoff, Kohle. Die amorphe Modifikation des Kohlenstoffes entsteht immer bei der Zersetzung von organischen Stoffen, wenn solche bei Luftabschluss oder ungenügender Luftzufuhr erhitzt werden (Verkohlung). Hierbei treten die mit Kohlenstoff in den organischen Verbindungen, z. B. Holz, verbundenen Elemente (Wasserstoff, Sauerstoff) zu anderen, einfacheren Verbindungen zusammen und entweichen als Gase oder Dämpfe, während der grösste Teil des Kohlenstoffes als amorphe Kohle zurückbleibt. Wird diese Verkohlung in eigenen Apparaten vorgenommen, welche gestatten, die flüchtigen Produkte (Holzessig, Teer) zu kondensieren und zu sammeln, so heisst dieser Vorgang trockene Destillation. Amorpher Kohlenstoff wird künstlich (z. B. die Holzkohle) dargestellt, findet sich in ungeheurer Menge in der Natur, in den Torf-, Braun- und Steinkohlen- und Anthracit-Ablagerungen als Produkt der langsamen Zersetzung von Pflanzenteilen.

Abgesehen vom Anthracit ist bei diesen Kohlen der Prozess der Zersetzung nicht als abgeschlossen zu betrachten, sondern diese Produkte stellen verschiedene Stadien der Zersetzung des Holzes dar, welche Zersetzungen in den Torf- und Kohlenlagern noch fortdauern.

Das Anfangsglied dieser Zersetzung ist der Torf; dann folgen Braunkohlen, hierauf Steinkohlen, und das Endprodukt ist der Anthracit, welcher fast reinen Kohlenstoff darstellt. Diesen Kohlenbildungsprozess veranschaulicht fol-

gende Formel: Holz = $C_6H_{10}O_5$ = $CO_2 + CH_4 + 3\,H_2O + C_4$. Dieser Prozess besteht in der Spaltung von wasserstoff-, sauerstoff- und auch stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen, besonders Cellulose, in kohlenstoffreichere, nicht flüchtige Verbindungen, Grubengas CH_4 u. s. w. Alle diese Kohlen enthalten neben mehr oder weniger Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, noch grössere oder kleinere Mengen von Aschenbestandteilen. Die verschiedenen Kohlenarten unterscheiden sich vornehmlich auch durch ihre verschiedene Struktur und Anordnung ihrer kleinsten Teilchen, wodurch sie sehr verschiedene Eigenschaften erhalten. Diese Kohlenstoffmassen sind wie alle Elemente aufzufassen als Massenaggregate von Kohlenstoffmolekülen zu den kompliziertesten Molekularmassen zusammengelagert.

1) Natürlich vorkommender Kohlenstoff.

Anthracit. Derselbe ist das älteste Glied der Steinkohle, bei dem die Zersetzung des Holzes am weitesten vorgeschritten ist. Hierbei waren Temperatur und Druck die wirkenden Faktoren, undlieferten hauptsächlich vorweltliche Farne, Equisetaceen und Lykopodiaceen das Material. Specifisches Gewicht bis 1,7. Anthracit enthält durchschnittlich 93—95 % Kohlenstoff, 2—4 % Wasserstoff, ca. 3 % Sauerstoff, Spuren von Stickstoff und Schwefel und geringe Mengen Asche. Er findet sich besonders in grösster Menge in Nordamerika. Er ist tiefschwarz, von muscheligem Bruche, schwer entzündbar und verbrennt mit rauchloser Flamme (rauchlose Feuerungen). Er findet Verwendung als kohlenstoffreichstes Brennmaterial auch beim Hochofenprozess. Sein Wärmeeffekt bei der Verbrennung beträgt 7500—8000 Kalorien.

Steinkohlen. Diese sind etwas jünger als der Anthracit, sie enthalten durchschnittlich 82 % Kohlenstoff, 5 % Wasserstoff, 12 % Sauerstoff, 1 % Schwefel, geringe Mengen Stickstoff und wechselnde Mengen Asche und Wasser. Steinkohlen sind auf der ganzen Erde verbreitet. Die meisten Kohlen liefert England, Deutschland (Saargegend, Schlesien, bei Zwickau, Aachen), Belgien (Lüttich), Österreich, Russland, Amerika, Frankreich, Spanien und China. Die Weltproduktion beträgt per Jahr ca. 415'000,000 Tonnen (1 Tonne = 1000 kg). Die Steinkohlen besitzen eine schwarze Farbe, sind matt oder glänzend, haben einen splittrigen oder muscheligen Bruch, specifisches Gewicht 1,25—1,4. Oft sind Schwefelkies, Bleiglanz, Kalkspat u. s. w. beigesellt. Je nach dem Verhalten beim Erhitzen unter Luftabschluss (Verkokung), je nach der Veränderung des Volumens, Schmelzen oder Unverändertbleiben unterscheidet man Sandkohlen, Sinterkohlen und Backkohlen. Die Backkohlen eignen sich besonders für Verkockung und Gaserzeugung, Schmiedefeuerung, während Sand- und Sinterkohlen zu Dampfkessel- und anderen Feuerungen benützt werden. Magere Kohlen nennt man solche, die beim Erhitzen nicht schmelzen und wenig Gase abgeben. Fette Kohlen sind diejenigen, welche viel kohlenstoffreiche Gase

ausgeben und leicht schmelzen. Die Flammkohlen liefern wenig kohlenstoffreiche Gase. Durch die trockene Destillation der Steinkohlen entsteht das Leuchtgas, der so vielfach angewandte (Anilinfarbenfabrikation) Steinkohlenteer und Ammoniak. Der Wärmeeffekt bei der Verbrennung von Steinkohlen beträgt ca. 6000—7000 Kalorien.

Die Braunkohlen sind ein noch jüngeres Glied in dem Kohlenbildungsprozess als die Steinkohle. Dieselben sind wahrscheinlich aus Palmen-, Nadel- und Laubhölzern entstanden. Auch diese Kohlen zeigen grosse Verschiedenheiten. Man unterscheidet Lignit (bituminöses Holz), gewöhnliche Braunkohle von dunkelbrauner Farbe und Pechkohle; besonders in Preussen, Sachsen, auch in Bayern (Miesbach, Penzberg, Peissenberg). Diese stehen den Steinkohlen am nächsten und besitzen eine schwarze Farbe; ferner unterscheidet man verdichtete Braunkohle mit hohem Aschengehalte, Schweelkohle, Blätterkohle, Schilfkohle und Nadelkohle. Die Braunkohle ist feucht, enthält meist 10—30 % Wasser und 5—10 bis 50 % Asche. Durchschnittliche Zusammensetzung ca. 60 bis 75 % Kohlenstoff, 1—3 % Wasserstoff, 20—30 % Wasser, ausserdem Asche, Schwefel, geringe Mengen Stickstoff (ca. 1 %). Der Wärmeeffekt beim Verbrennen ist 4000—6000 Kalorien. Der bei den Braun- und Steinkohlen noch nicht vollendete Zersetzungsprozess schreitet beständig fort, schneller bei der Braunkohle, langsamer bei der Steinkohle. Es wird dabei der Sauerstoff der Luft auf der Oberfläche verdichtet, es finden Oxydationsprozesse statt, wobei der Sauerstoff den Kohlenstoff und Wasserstoff oxydiert, und Wasser und Kohlendioxyd auftreten. Die Kohlen verlieren dadurch nach und nach an Brennwert (Verwitterung der Kohlen). Gleichzeitig oxydiert sich der in der Kohle enthaltende Schwefelkies. Infolge der sich bei diesen Prozesssen entwickelnden und durch die schlechte Wärmeleitung der Kohlen sich ansammelnden Wärme findet besonders bei in grossen Haufen gelagerten Kohlen (besonders Schiffsladungen) Selbstentzündung der Kohlen statt. Die Stein- und Braunkohlen enthalten in ihrem Innern stets mehr oder weniger Gase (Methan, Stickstoff und andere Zersetzungsprodukte) eingeschlossen. Die Braunkohlen finden besonders zur Heizung, ausserdem zur Gewinnung (trockene Destillation) von Teer, Gas und Paraffin Anwendung (besonders Schweelkohle). Der verhältnismässig grosse Schwefelgehalt der Braunkohlen, welcher beim Verbrennen derselben in Form von Schwefeldioxyd mit den Rauchgasen entweicht, ist die Ursache des Gehaltes der Luft an Schwefeldioxyd, wodurch ein schädlicher Einfluss auf die Vegetation und auch auf unsere Steinbauten ausgeübt wird.

Der Torf ist das jüngste und Anfangsglied der mehrfach erwähnten Zersetzung. Er entsteht jetzt noch durch langsame Zersetzung von Heidekräutern, Gräsern, Hypnumarten u. s. w. Er findet sich überall. Je nach seiner Gewinnung unterscheidet man Stichtorf, Modeltorf, Maschinendresstorf. Seine Zusammensetzung schwankt zwischen 50

bis 60 % Kohlenstoff, 5—6 % Wasserstoff, 30—35 % Sauerstoff, 1—2 % Stickstoff, 10—20 % Wasser, 5—10—50 % Asche. Der Torf ist leicht entzündlich und brennt mit langer, russender Flamme. Bei der Verbrennung liefert er 3500—4500 Kalorien. Nach seiner Entstehung unterscheidet man Moostorf, Heidetorf, Wiesentorf, Holztorf, und nach seiner Struktur Fasertorf, Bruchtorf, Pech- oder Specktorf. Ausser zu Feuerung dient der Torf als Streumaterial und infolge seiner Porosität als Absorptions- und Desinfektionsmittel (Torfmull). Manche Schiefer enthalten fein verteilte Kohle, sogenanntes Schieferschwarz, schwarze Kreide, und finden als schwarze Farbe Anwendung.

2) Künstlich dargestellter amorpher Kohlenstoff. Russ. Beim Verbrennen von kohlenstoffreichen Substanzen in geeigneten luftabschliessenden Apparaten, scheidet sich der Kohlenstoff in Form eines fein verteilten Staubes, sogenannten Russes, ab. Das Kienholz z. B. liefert den Kienruss, Öle den Öl- oder Lampenruss, Braunkohle den Braunkohlenruss, Steinkohle den Steinkohlenruss. Die Russe enthalten noch mehr oder weniger harzartige Körper, welche ihnen durch Ausglühen entzogen werden. Die Russe, welche verschiedene Struktur und Farbe besitzen, dienen vorzugsweise als Malerfarbe, zur Herstellung der Druckerschwärze und der Tusche (Sesamöl).

Kohlen. Durch Verkohlung des Holzes in mit Erde zugedeckten Haufen (Meilern) oder in eisernen Retorten, wobei als Nebenprodukt Holzgeist, Holzessig, Holzteer und Leuchtgas gewonnen wird, erhält man die Holzkohle, in welcher die Struktur des Holzes noch erhalten ist. Dieselbe besitzt eine durchschnittliche Zusammensetzung von ca. 85—90 % Kohlenstoff, 1—2 % Wasserstoff, 2—4 % Sauerstoff, 2—10 % Wasser, 2—5 % Asche. Holz giebt ca. 20—25 % Holzkohlen. Letztere enthalten immer noch ca. 3—4 % eingeschlossene Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff). Die Holzkohle ist hygroskopisch, enthält keinen Schwefel und brennt ohne Rauch und Russ. Der beim Verbrennen der Holzkohlen entstehende Wärmeeffekt beträgt 6000—7000 Kalorien. Ausserdem stellt man auch Holzkohle her für die Farbenfabrikation, besonders Kohlenschwarz aus Holz, Reben- oder Frankfurter Schwarz aus Rebenholz, Weinhefe und Trestern, Elfenbeinschwarz durch Verkohlen von Elfenbein oder entfetteten Knochen. Die Knochenkohle (Tierkohle, Beinschwarz, Spodium) enthält ca. 90 % Knochenasche und 10 % Kohlenstoff. Durch Verkohlen von Blut, Fleisch erhält man die Blut- und die Fleischkohle. Die Knochenkohle dient als Elfenbeinschwarz, besonders als beständige Malerfarbe, sonst zur Wichsefabrikation. Durch Behandlung der Knochenkohle mit Säuren werden die anorganischen Kalksalze (phosphor- und kohlensaurer Kalk) entfernt (gereinigte Tier- oder Knochenkohle). Holzkohlen erleiden nicht wie Stein- oder Braunkohlen eine Selbstentzündung, aber sie können sich entzünden, wenn

sie nach ihrer Bildung zu früh aus den Meilern oder Retorten an die Luft gebracht werden, indem sie in ihrem Innern oft noch glühende Teile enthalten, die an der Luft in Brand geraten. Holz- und Tierkohle besitzen sehr bemerkenswerte Eigenschaften. Sie sind imstande, grosse Mengen von Gasen zu absorbieren unter Wärmeentwicklung. So absorbiert 1 Volumen Holzkohle, z. B. 90 Volumen Ammoniakgas, 9 Volumen Sauerstoff, 55 Volumen Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen werden diese Gase frei. Weiters absorbiert die Holzkohle Riechstoffe, dient daher als Mittel zum Entfuseln des Branntweins, zum Filtrieren fauligen Wassers u. s. w. Anderseits besitzt die Tierkohle besonders die Eigenschaft, Farbstoffe, Bitterstoffe, auch Metalle auf sich niederzuschlagen. Sie ist daher in der Technik ein wertvolles Mittel zur Entfärbung von Flüssigkeiten, so in der Zuckerfabrikation, zum Entfärben (Bleichen) von Ozokerit u. s. w. auch dient Tierkohle, besonders die Lederkohle zur Stahlhärtung. Die Kohle hat ferner fäulniswidrige Eigenschaften. Fleisch z. B., mit Kohlenpulver bestreut, hindert dessen Fäulnis. Wasser wird auf den Schiffen in im Innern verkohlten Fässern aufbewahrt. Holzpfähle werden vor dem Einschlagen in die Erde verkohlt. Holzkohlenpulver (Lindenkohle) dient auch als Zahnpulver, in grosser Menge aber besonders zur Pulverbereitung. Die Kohle ist ferner ein Reduktionsmittel bei der Metallherstellung, indem sie in glühendem Zustande den Metalloxyden Sauerstoff entzieht. Die Absorptionseigenschaften kommen im höchsten Grade den frisch ausgeglühten und wieder erkalteten Kohlen zu. Die Gaskohle, auch sogenannte metallische Kohle genannt, welche sich bei der Fabrikation des Leuchtgases in den glühenden Röhren absetzt, ist sehr hart, besitzt metallischen Klang und ist ein sehr guter Leiter der Elektricität. Sie dient daher zur Herstellung galvanischer Elemente (Kohlencylinder) und der Kohlenpole für das elektrische Licht. Steinkohlenkoaks werden beim Glühen, besonders der trockenen Destillation der Steinkohlen (auch Braunkohlenkoaks) als Rückstand erhalten. Steinkohlen geben 60—70 % Koaks. Dieselben bilden eine zusammengesinterte Masse von hohem Kohlenstoffgehalte, z. B. ca. 93—98 % Kohlenstoff, ca. 0,22 bis 0,27 % Wasserstoff, 1,7—6,2 % Sauerstoff neben geringen Mengen von Asche. Sie leiten gut die Wärme und Elektricität, sind schwer entzündlich, brennen ohne Flamme und Rauch. Sie enthalten keinen Schwefel, dienen zu rauchlosen Feuerungen, Reduktionsprozessen u. s. w. Verbrennungseffekt — 7000 bis 8000 Kalorien. Aller amorphe Kohlenstoff ist schwarz und undurchsichtig; specifisches Gewicht 1,2—2 und, ausgenommen der Koaks und die Gaskohle, schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter. Alle amorphen Kohlenstoffarten werden durch ein Oxydationsgemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kali vollständig gelöst und oxydiert. Fast alle Kohlenstoffverbindungen zersetzen sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohlenstoff. Der Kohlenstoff sowohl als auch die Kohlenstoff-

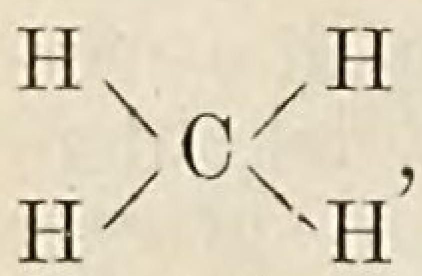
verbindungen liefern bei der Verbrennung in der Luft oder im Sauerstoff Kohlenstoffdioxyd, worauf sich die Erkennung und quantitative Bestimmung des Kohlenstoffes gründet.

Von den zahlreichen und mannigfaltigen Verbindungen des Kohlenstoffes werden hier nur die einfachsten Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen sowie das Cyan abgehandelt; bezüglich der anderen verweisen wir auf die Chemie der Kohlenstoffverbindungen (organische Chemie, II. Band dieses Buches).

Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffes.

Der Kohlenstoff ist 4wertig und vermag 4 Atome Wasserstoff zu binden. Mit Wasserstoff liefert der Kohlenstoff zahlreiche Verbindungen. Dieselben heissen Kohlenwasserstoffe. Der einfachste Kohlenwasserstoff ist das

Methan, CH_4,



, auch Grubengas genannt, weil es sich bei der Fäulnis organischer Substanzen unter Wasser in Sümpfen, Teichen und Kohlenbergwerken bildet. Das Methan entströmt in manchen Gegenden, z. B. Baku, in den Petroleumdistrikten Amerikas in grossen Mengen der Erde und dient dort angezündet als Wärmequelle. Das Methan entweicht in Blasen, wenn der Schlamm stehender Gewässer aufgerührt wird, desgleichen entsteht Methan bei der trockenen Destillation von Holz, Kohlen u. s. w. Das Leuchtgas enthält ca. 40 % Methan. Ferner wird dasselbe erhalten beim Erhitzen eines Gemisches von essigsaurem Natrium mit Ätznatrium, $C_2H_3O_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2$. Auch bildet sich das Methan beim Durchleiten eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühende Kupferspäne. $CS_2 + 2\,SH_2 + 8\,Cu = CH_4 + 4\,Cu_2S$. Direkt vereinigt sich der Kohlenstoff nicht mit dem Wasserstoffe; nur bei sehr hohen Temperaturen, wenn man z. B. zwischen die glühenden Kohlenspitzen des elektrischen Lichtbogens Wasserstoff leitet, entsteht eine Kohlenwasserstoffverbindung, das Acetylen (s. d.). Ist aber der Kohlenstoff einmal mit Wasserstoff verbunden, so bilden diese Kohlenwasserstoffe sehr feste und schwer zersetzliche Verbindungen. Das Methan ist ein farb- und geruchloses Gas, kaum in Wasser löslich. Gasdichte: 7,98 (Wasserstoff = 1). Durch starken Druck und Kälte (—82° C.) verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit und brennt angezündet mit schwach leuchtender bläulicher Flamme. Mit 2 Volumen Sauerstoff gemischt (= 10 Volumen Luft) giebt es ein heftig explosives Gasgemisch, sogenannte schlagende Wetter.

Wie bei den Kohlen bereits erwähnt, ist die Bildung der Kohlenlager keineswegs ein fertiger Prozess, sondern es findet stets noch in

Bergwerken eine weitergehende Zersetzung unter Ausscheidung flüchtiger Kohlenwasserstoffe statt, wovon das Methan das Hauptprodukt ist. Das Methan ist ein stetiges Produkt der Kohlenbergwerke und tritt oft mit lautem Geräusche aus den Spalten hervor. Ein Gemisch von Luft mit Methan ist nur dann explosiv, wenn dasselbe mehr als 8 % und weniger als 30 % Grubengas enthält. Unter 8 % ist es nicht explosiv, über 30 % ist es zwar brennbar, aber nicht explosiv, auch nicht atembar. Die Luft in Bergwerken darf deshalb, soll nicht eine grosse Gefahr vorhanden sein, nie über 8 % Methan enthalten. Es sind daher in Bergwerken Lüftungseinrichtungen nötig; ausserdem dürfen offene Flammen, welche die Explosion einleiten, nicht verwendet werden. Die im Gebrauche befindliche Sicherheitslampe von Davy (s. bei Sauerstoff) verhindert nicht nur die Entzündung und Explosion, sondern dient auch als Warnungszeichen; denn in einem Gasgemische, welches über 8 % Methan enthält, streckt sich das hellleuchtende Flämmchen dieser Lampe und bildet eine lange rote Zunge. Entzündung des explosiven Gasgemisches in den Bergwerken findet nicht nur durch offene Flammen, sondern auch durch die Funken statt, welche die stählernen Instrumente bei der Arbeit geben. Die Explosion setzt sich durch alle Schichten fort. Die Heftigkeit derselben kann man daraus bemessen, dass die Explosionswelle beim Knallgase 2800 m in der Sekunde beträgt. Ähnlich ist dies bei den schlagenden Wettern der Fall. Zur Vermeidung dieser Gefahr ist eine fortlaufende Untersuchung der Grubenluft auf Methangehalt und eine entsprechende Ventilation nötig. Ein einfacher Apparat, bei welchem auf einfache Weise bestimmt wird, wie viel Grubengas eine entnommene Grubenluft enthält, ist der in Bergwerken bereits vielfach angewandte Apparat von Shawsch.

Acetylen, C_2H_2.

Das Acetylen entsteht bei der Einwirkung von Glühhitze auf viele Kohlenstoffverbindungen, findet sich daher auch im Leuchtgas (0,06 %), dessen Leuchtkraft und Geruch es zum grössten Teile bedingt (trockene Destillation der Steinkohlen, des Holzes u. s. w.), indem diese höheren Kohlenstoffverbindungen zerfallen und eine sehr einfache Verbindung von 2 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff (C_2H_2) das Acetylen $CH \equiv CH$ entsteht. Das Acetylen ist bisher der einzige Kohlenwasserstoff, welcher direkt aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut werden kann. Es entsteht nämlich direkt aus Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Erzeugung eines elektrischen Flammenbogens zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre. Leicht erhält man Acetylen durch Zersetzung von Kohlenstoffcalcium (Calciumkarbid, s. d.) mit Wasser. $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$.*)

Man verfährt dabei in der Weise, dass man auf das Calciumkarbid Wasser einwirken lässt und bedient sich hierzu im kleinen eines Glaskolbens oder Steinzeugtopfes, welcher mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehen ist. Die eine Bohrung mit einem Sicherheits-Trichterrohr dient zur Zuführung des Wassers, die andere zur Ableitung des Gases nach dem Gasometer. Die Gasentwicklung lässt sich durch den Wasserzufluss bequem regulieren. Die Masse erwärmt sich infolge der Zersetzung

*) Das Acetylen lässt sich auch auffassen als Wasserstoffsäure des Kohlenstoffes, also Kohlenwasserstoffsäure; die Karbide sind dann Salze dieser Säure.

sehr stark und bläht sich auf, was letzteres bei der Beschickung der Gefässe zu berücksichtigen ist. Beim Sammeln des Gases in Gasometern ist zu beachten, dass reines Wasser Acetylen ziemlich stark absorbiert, man verwendet daher besser gesättigte Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit.

Eigenschaften des Acetylens.

Acetylen ist ein farbloses Gas von unangenehmem, intensivem Geruche, welches sich bei 0° und 21,5 Atmosphären Druck zu einer Flüssigkeit verdichten lässt, die beim raschen Verdunsten zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Sein specifisches Gewicht, auf Luft bezogen, ist 0,91. Unter gewöhnlichen Verhältnissen löst 1 Raumteil Wasser 1,1 Raumteile Acetylen, dagegen lösen 100 Raumteile gesättigte Kochsalzlösung nur 5 Raumteile desselben. Aus weiten Öffnungen ausströmend verbrennt es mit stark russender Flamme. Mit Sauerstoff oder Luft gemischt wird es wie Leuchtgas und alle übrigen Kohlenwasserstoffe explosiv. Die Explosion beginnt, wenn die Luft das 1,25fache des Acetylens enthält. Übersteigt in dem Gemisch der Gehalt der Luft das 20fache, so hört die Exyplosionsfähigkeit auf. Durch die Einwirkung von Acetylen auf Kupfer, Silber und Quecksilber bilden sich allmählich explosive Verbindungen, alle übrigen Metalle werden nicht angegriffen; Messingteile an Gasapparaten sind daher zu verzinnen, oder, wenn sie Reibung ausgesetzt sind (Hahnküken), durch Eisenteile zu ersetzen. Acetylen ist giftig und wirkt ähnlich wie Kohlenoxyd, ist aber wegen seines intensiven Geruches in den geringsten Mengen leicht zu erkennen. Da man aus dem Acetylen das Benzol $3 \times (C_2H_2) = C_6H_6$ und mit diesem eine Unzahl der wichtigsten chemischen Verbindungen der aromatischen Reihe aufbauen kann, ist das Acetylen ein Körper, der besonderes Interesse verdient. Ausserdem ist es möglich, vom Acetylen zum Äthylalkohol zu gelangen. Vorerst ist das Acetylen am wichtigsten für die Beleuchtung.

Für Beleuchtungszwecke kann das Gas auf dreierlei Art verwendet werden. Man kann es erstens in reinem Zustande verbrennen, wozu jedoch, um das Russen zu vermeiden, Brenner mit sehr enger Öffnung zu verwenden sind. Man benützt 1 oder 2 Kubikfuss Ölgasschnittbrenner oder Ölgasargandbrenner. Der Gasdruck am Brenner muss 50—60 mm Wassersäule betragen. In dieser Weise verbrannt, bildet das Acetylen eine sehr ruhige, hellleuchtende Flamme und entwickelt bei einem Konsum von 5 Kubikfuss engl. (= 140 Liter) per Stunde eine Leuchtkraft von 240 engl. Kerzenstärken (225 Ver-K.), besitzt somit die 15fache Leuchtkraft gewöhnlichen Steinkohlengases. Dementsprechend geringer ist auch die Verunreinigung und Erhitzung der Luft durch das Gas. Zweitens kann man das Acetylen mit Luft gemischt verbrennen. Bei Mischung von Acetylen mit Luft im Verhältnis 3:2 im Schnittbrenner wurde bei einem Stundenkonsum von 80 Liter Acetylengas eine Leuchtkraft von 130 Hefnerlichtern (150 Ver.-Kerzen) erzielt; das Verbrennen des mit Luft gemischten Gases ist durchaus nicht gefährlich, in Amerika wird sehr fettes Gas bereits seit langer Zeit verbrannt. Drittens kann das Acetylen zur Aufbesserung (Karburation) des gewöhnlichen Leuchtgases verwendet werden. Des weiteren kann Acetylen zum Betriebe von Gasmotoren benützt werden und stellt speciell flüssiges Acetylen eine bequeme und ergiebige Kraftquelle dar.

Äthylen, C_2H_4,

auch ölbildendes Gas oder sogenanntes schweres Kohlenwasserstoffgas genannt, bildet sich in geringer Menge bei der trockenen Destillation des Holzes, der Steinkohle u. s. w., daher im Leuchtgas enthalten. Man stellt es dar durch Erhitzen von Alkohol mit Schwefelsäure, wobei der Alkohol unter dem wasserentziehenden Einflusse der Schwefelsäure in Äthylen und Wasser zerfällt. $C_2H_6O + H_2SO_4 = C_2H_4 + H_2O + H_2SO_4$. Das Äthylen ist ein farbloses Gas von schwach ätherischem Geruche. Gasdichte (Wasserstoff = 1) 13,97. Unter Druck- und Temperaturerniedrigung lässt es sich verflüssigen und erstarrt in siedendem Sauerstoffe. Es dient zum Verflüssigen anderer Gase. Das Äthylen brennt mit hell leuchtender Flamme. Dieses Leuchten ist die Folge der Zersetzung dieses Gases in Methan und Kohlenstoff ($C_2H_4 = CH_4 + C$), wobei ersteres zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennt, der abgeschiedene Kohlenstoff aber in der Flamme glüht und dadurch leuchtet, (Leuchten der Flammen). Mit Chlor und Brom bildet Äthylen ölartige Flüssigkeiten, woher es den Namen „ölbildendes Gas" erhalten hat. Auf dem Gehalte von Äthylen und dem geschilderten Vorgange beim Verbrennen beruht neben dem Gehalte an Acetylen die Leuchtkraft des Leuchtgases.

Verbindungen des Kohlenstoffes mit Sauerstoff.

Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid.

(Gewöhnlich Kohlensäure genannt.)

Molekulargewicht: $CO_2 = 44$.

Das Kohlendioxyd ist in der Natur sehr verbreitet. Es ist ein beständiger Bestandteil der atmosphärischen Luft (ca. 0,03—0,05 Vol.-Prozente), der Bodenluft (2—10 %), der Atmungsluft von Tieren und Menschen (4—6 %) und der Darmgase. Ausserdem ist die Kohlensäure in fast allen Quell- und Brunnenwässern, besonders Mineralwässern (Säuerlinge) vorhanden.*) In manchen Gegenden entströmt die Kohlensäure der Erde (Hundsgrotte bei Neapel, in der Eifel u. a.). Im verflüssigten Zustande findet man sie in einigen Mineralien eingeschlossen (z. B. Topas). Ausserdem bildet sie in Verbindung mit Calcium und Magnesium den Hauptbestandteil unserer Gebirge, einen Bestandteil unserer Knochen, der Eierschalen, Austernschalen, Schneckenschalen u. s. w. Die Kohlensäure oder das Kohlendioxyd bildet sich bei der Verbrennung aller kohlenstoffhaltigen Verbindungen in der Luft oder im Sauerstoffe,

*) Weshalb die Kohlensäure von den Alten Brunnengeist genannt wurde.

ebenso bei der langsamen Verbrennung, bei der Verwesung, bei der Fäulnis, Gährung, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf kohlenstoffhaltige Körper. Die Kohlensäure entsteht beim Erhitzen vieler kohlensaurer Verbindungen, z. B. Kalkstein, oder bei der Zersetzung derselben durch Säuren. Die Kohlensäure ist ein Bestandteil unserer geistigen Getränke, z. B. Bier u. s. w. Das Kohlendioxyd bildet den Überträger des Kohlenstoffes an die Pflanzen. Beim Verbrennen des Kohlenstoffes verbindet sich ein Atom Kohlenstoff mit 2 Atomen Sauerstoff zu Kohlendioxyd. 1 Volumen Kohlensäure enthält 1 Volumen Sauerstoff. Man stellt das Kohlendioxyd am einfachsten her, indem man in einem Gasentwicklungsapparate Marmorstücke mit einem Gemische von gleichen Volumenteilen roher Salzsäure und Wasser übergiesst. $CaCO_3 + 2\ HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$.

Man kann das Gas über Wasser oder auch direkt in einem leeren Gefässe auffangen, in welchem es infolge seiner Schwere niedersinkt und die leichtere Luft verdrängt.

Durch den Druck von 73,6 Atmosphären kann das Kohlendioxyd zu einer Flüssigkeit ($^1/_{36}$ ihres Volumens) verdichtet werden bei einer Temperatur unter $+ 30,9^0$ C. Beim Ausströmen der flüssigen Kohlensäure erstarrt dieselbe infolge der eigenen Verdunstungskälte zu einer weissen schneeartigen Masse. Dieses unter gewöhnlichem Drucke verdunstende Kohlendioxyd (wobei eine Temperatur von -78^0 C. entsteht) kann leicht in die Hand genommen werden, wenn man dieselbe nicht zu fest drückt.

Im ersteren Falle berührt dasselbe durch die es umgebende Gasschichte die Haut nicht direkt, im letzteren Falle aber treten Kältewirkungen auf, die den Wärmewirkungen höherer Temperatur sehr ähnlich sind (Brandwunden).

Bei der Mischung mit Äther entsteht eine Temperatur von über -100^0 C. Grosse Kälte wird auch erzeugt durch ein Gemische von flüssiger Kohlensäure mit flüssigem Schwefeldioxyd (Anwendung zum Verflüssigen von Sauerstoff, Wasserstoff u. s. w.).

Feste Kohlensäure erhält man, wenn man das flüssige, in Stahlcylindern in den Handel kommende Kohlendioxyd in einen Beutel aus Leinen oder Flanell ausströmen lässt.

Das Kohlendioxyd hat eine Gasdichte von 21,94 (Wasserstoff = 1) und 1,527 (Luft = 1). 1 l Kohlensäure wiegt bei 0^0 C. und 760 mm Druck 1,965 g. Die flüssige Kohlensäure besitzt ein specifisches Gewicht von 0,923 bei 0^0. Ihr Ausdehnungscoëficient ist grösser als der anderer Gase.

An der Luft verdunstet das feste Kohlendioxyd, ohne vorher zu schmelzen, weil die Tension seiner Dämpfe bei der Schmelztemperatur grösser ist als der äussere atmosphärische Druck. Ähnlich ist das bei anderen Körpern, welche, ohne zu schmelzen, verdampfen, z. B. Arsentrioxyd, Kampfer u. s. w. Solche Körper können nur unter erhöhtem Drucke zum Schmelzen gebracht werden. Umgekehrt können Körper, welche bei gewöhnlichem Drucke schmelzen, bei Verminderung des Druckes direkt vergast werden.

Kohlendioxyd ist nicht brennbar und kann weder das

Brennen noch das Atmen unterhalten. Da dasselbe 1½mal schwerer als Luft ist, so sammelt es sich in allen Räumen, in denen es in grösserer Menge entsteht, am Boden an, z. B. in Gährkellern, Brunnen, Kloaken und wird so den Menschen und Tieren gefährlich, z. B. die Hundsgrotte bei Neapel. Durch Lüftung, durch Einstellung von Kalkmilch, welche das Kohlendioxyd unter Bildung von kohlensaurem Kalk absorbiert, kann dasselbe entfernt werden. Obwohl immerfort auf der Erde durch Prozesse aller Art Kohlendioxyd entsteht, so findet doch niemals eine grössere Ansammlung desselben statt, einerseits durch die fortwährende Verteilung durch die Winde, andererseits durch den Verbrauch desselben seitens der überall verbreiteten Pflanzen (s. weiter unten). Anders ist es aber in bewohnten, geschlossenen Räumen, in welchen der Kohlensäuregehalt der Luft beträchtlich erhöht wird. Ein Gehalt von über 8 % Kohlendioxyd in der Atmungsluft bedeutet eine Gefahr für das Leben, da dadurch die Kohlensäureausscheidung aus dem Körper gehindert wird (s. auch bei Luft). In Wasser ist das Kohlendioxyd bei gewöhnlichem Drucke zu gleichem Volumen, bei 2—3—4 Atmosphären zu 2—3—4 Volumen u. s. w. löslich. Bei grösserem Drucke in Wasser gelöstes Kohlendioxyd entweicht unter Schäumen bei Druckverminderung, indem der Überschuss des Kohlendioxydes entweicht, und nur eine dem gewöhnlichen Drucke entsprechende Menge Kohlendioxyd in der Flüssigkeit verbleibt. (Kohlensaure Wasser, natürlich oder künstlich, Bier, Champagner u. s. w.)

Im grossen werden kohlensaure Wasser erzeugt durch Einpressen von Kohlensäure, welche aus Dolomit oder Magnesit und Schwefelsäure erzeugt wird oder flüssiger Kohlensäure in Wasser, im kleinen dient hierzu der Liebig'sche Gaskrug (für jedes Liter Flüssigkeit 8—12 g Natriumbikarbonat und 7—10 g krystallisierte Weinsäure). Ausserdem liefern die Brausepulver kohlensäurehaltige Getränke.

Während die Kohlensäure, in grösserer Menge eingeatmet, schädlich wirkt, ist sie in Lösung, in den Magen gebracht, von angenehm erfrischender und anregender Wirkung. Der erfrischende Geschmack unserer Quellwässer beruht auf der Anwesenheit freier Kohlensäure. Während das Kohlensäureanhydrid von geringer Reaktionsfähigkeit ist, verhält sich die wässerige Lösung desselben, in welcher man die wirkliche Kohlensäure, CO_3H_2, annimmt, wie eine schwache Säure, rötet Lakmuspapier schwach, welche Färbung beim Erwärmen wieder verschwindet. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung spaltet sich die Kohlensäure in Kohlenstoffdioxyd und Wasser. $CO_3H_2 = CO_2 + H_2O$. Die Kohlensäure bildet mit Basen die kohlensauren Salze (C a r b o n a t e) und zwar 2 Reihen von Salzen, indem in der zweibasischen Kohlensäure entweder 1 Atom oder 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden. Im ersteren Falle entstehen die p r i m ä r e n oder s a u r e n S a l z e (B i k a r b o n a t e), im zweiten Falle die s e k u n d ä r e n oder n e u t r a l e n S a l z e (M o n o k a r b o n a t e). $CO_3H_2 + Na = CO_3HNa + H$ (saures, kohlensaures oder

doppeltkohlensaures Natrium, primäres Natriumkarbonat). Die sauren Salze entstehen auch durch Addition von Kohlensäure zu den neutralen Salzen, z. B. $CaCO_3 + CO_3H_2 = (2\,CO_3H)Ca$. Durch Wärme wird diese Verbindung, das Calciumbikarbonat, wieder in Kohlensäure und Calciummonokarbonat zersetzt (Sinterbildung unserer Quellwässer).

Auf diese Weise löst das mit Kohlendioxyd beladene Wasser im Boden den kohlensauren Kalk die kohlensaure Magnesia, auch kohlensaures Eisen der Gesteine auf und bringt dieselben als Bikarbonat in Lösung. Beim Erwärmen solcher Lösungen oder beim längeren Stehen fällt, indem das zweite Molekül Kohlensäure entweicht, der neutrale kohlensaure Kalk als unlöslich in Wasser aus (Kieselstein, Sinter).

Ausser den mechanisch wirkenden Kräften (Bewegung, Kälte, Wärme) ist es hauptsächlich die im Wasser gelöste Kohlensäure, welche die Verwitterung der sonst unlöslichen Gesteinsarten unserer Gebirge (Feldspat, Thonschiefer u. s. w.) bewirkt und so einerseits der Ackererde die unentbehrlichen mineralischen Nahrungsstoffe (Kali, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure u. s. w.) zuführt, andererseits die grossen Thon- und Kaolinlager bildet. Auch ist es die Kohlensäure, welche sich in der Ackererde durch Verwesung der Humusstoffe bildet, welche die lösende Wirkung des Wassers auf die meist schwer löslichen Mineralstoffe erhöht und so den Pflanzen die Mineralstoffe in wirksamer Form darbietet. Die Kohlensäure erzeugt in der Lösung der Hydroxyde der Erdalkalimetalle (Calcium, Baryum, Strontium), z. B. im Kalk- oder Barytwasser einen weissen Niederschlag von Calciumkarbonat bezw. Baryt u. s. w.).

Auf diese Weise kann man leicht beweisen, dass die Ausatmungsluft des Menschen Kohlensäure enthält. Man bläst die Ausatmungsluft durch ein Glasrohr in Baryt- oder Kalkwasser. Es entsteht hierbei eine Trübung von Baryum- bezw. Calciumkarbonat. Auf Zusatz von Säuren zur trüben Flüssigkeit entweicht dann unter Perlen aus dem gebildeten kohlensauren Kalk u. s. w. die Kohlensäure.

Im Überschuss der Kohlensäure sind diese Karbonate löslich. Die Bildung dieser unlöslichen Karbonate dient zur Bestimmung des Kohlenstoffes organischer Körper, indem die beim Verbrennen derselben gebildete Kohlensäure bestimmt wird. Ebenso wird die Kohlensäure in der Luft, im Wasser u. s. w. auf diese Weise quantitativ bestimmt. Die Ätzalkalien und Hydroxyde der Erdalkalien ziehen bei Gegenwart von Wasser Kohlensäure an, unter Bildung von Karbonaten. Auf diese Weise kann man aus Gasgemischen Kohlensäure entfernen und solche bestimmen. Wasserlöslich sind nur die kohlensauren Salze der Alkalien. Die Karbonate der Metalle sind unlöslich. Durch starke Säuren werden alle Karbonate unter Entwicklung von gasförmigem Kohlendioxyd zersetzt, welches in Kalkwasser geleitet, eine weisse Trübung erzeugt (Nachweiss von Karbonaten). In der Weissglut zerfällt das Kohlendioxyd in Sauerstoff und in eine sauerstoffärmere Verbindung, das Kohlenoxyd. Es ist daraus zu ersehen, dass die beiden Sauerstoffatome in Kohlendioxyd nicht gleich fest, sondern das eine fester als das andere gebunden ist. Beim

Leiten von Kohlendioxyd über glühende Kohlen oder mit gleichem Volumen Wasserstoff gemischt, durch ein glühendes Rohr, wird ebenfalls ein Atom Sauerstoff abgegeben, das Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert (s. auch Kohlenoxyd). Beim Leiten der Kohlensäure über erhitztes Kalium oder Natrium giebt dieselbe allen ihren Sauerstoff, unter Abscheidung von Kohle an diese Metalle ab. $CO_2 + 2K_2 = C + 2K_2O$. Die Kohlensäure findet vielfache Anwendung in der Industrie, z. B. zum Fällen von Kalk in der Zuckerindustrie, zum Zersetzen des Schwefelcalciums bei der Schwefelregeneration, wobei man die Kohlensäure der Kalköfen benützt. Ausserdem dient die Kohlensäure, besonders die flüssige, als Hilfsstoff in der Mineralwasserfabrikation, als Kühlflüssigkeit, zur Eiserzeugung, zu Bierkompressionen bei Schankapparaten, als Feuerlöschmittel, zur Herstellung kohlensaurer Salze. Zur Herstellung flüssiger Kohlensäure wird auch die aus der Erde (Eifel) strömende Kohlensäure verwendet. Das Kohlendioxyd ist der Vermittler des Kreislaufes des Kohlenstoffes und die Quelle alles Kohlenstoffes des Pflanzen- und Tierkörpers.

Alle unsere grünen Pflanzen, z. B. Getreide, Gräser, Bäume u. s. w., nehmen die ganze Masse des zum Aufbau eines Körpers nötigen Kohlenstoffes aus der Kohlensäure der Atmosphäre auf. Die chlorophyllhaltige Pflanzenzelle ist nämlich unter Einwirkung des Sonnenlichtes imstande, das Kohlendioxyd in Kohlenstoff und Sauerstoff zu spalten. Dabei treten die frei gewordenen Kohlenstoffatome mit den Elementen des Wassers (Wasserstoff und Sauerstoff) zu den verschiedenartigsten Verbindungen, Zucker, Stärke, Pflanzensäuren, Zellstoff, unter Mitwirkung von Stickstoff, Schwefel und Phosphor zu den Eiweisskörpern und sonstigen Bestandteilen des Pflanzenkörpers zusammen. Der Sauerstoff des Kohlendioxydes wird frei der Atmosphäre wiedergegeben. Die grünen Pflanzenteile sind also kleine Fabriken, in denen das Kohlendioxyd massenhaft verarbeitet wird zu Verbindungen aller Art, welche teils zum Aufbau des Pflanzenkörpers selbst, teils zur Aufspeicherung der verschiedensten Stoffe in demselben dienen, wobei der Sauerstoff gleichsam als Nebenprodukt dem Menschen wieder gegeben wird. Auf dieser Thätigkeit der Pflanzen beruht das Leben der Tiere und Menschen; denn sie schützen die Atmosphäre vor einer Überladung mit Kohlendioxyd, indem sie den Sauerstoff regenerieren unter gleichzeitiger Bildung der für Tiere und dadurch für Menschen zum Leben notwendigsten Verbindungen. Man kann sich von dieser grossartigen Thätigkeit der Pflanzen einen Begriff machen, wenn man bedenkt, dass von den in der Atmosphäre vorhandenen 2353 Billionen kg Kohlensäure die Pflanzen ca 90 Billionen kg im Jahre zersetzen, hiermit also 25 Billionen kg Kohlenstoff in Verbindungen aller Art überführen. Diese Thätigkeit ist an die Sonne und an das Chlorophyll der Pflanzenzelle gebunden. Bei Lichtabschluss oder in der farblosen Pflanzenzelle findet keine Assimilation statt. Beim Durchgang des weissen Sonnenlichtes durch ein Blatt werden einzelne Bestandteile des Lichtes stärker absorbiert als andere Das Blau und Violett, sowie ein Bezirk des Rot werden fast ganz verschluckt, die Orangefarben und gelben Farben werden teilweise absorbiert, dagegen wird das äusserste Rot und das Grün fast ungeschwächt hindurchgelassen Das Sonnenlicht hat also wie überall nach dem Durchgange durch das Blatt eine andere Zusammensetzung als vorher. Die Zuckerbildung z. B. in der Pflanze aus der Kohlensäure ist ein photochemischer Prozess, wobei das Licht die Arbeit übernimmt, die fest gebundenen Sauerstoffatome vom Kohlenstoffatome wegzureissen. Der lebende Zustand der Pflanzenzellen ist für

diesen Prozess unerlässlichste Bedingung. Der grüne Farbstoff, das Chlorophyll, ist hierbei nicht gleichmässig in der Pflanzenzelle verteilt. Die lebende Zelle besteht der Hauptsache nach aus einer farblosen, durchsichtigen Eiweissmasse, dem Protoplasma, in welches die Chlorophyllzellen eingebettet sind. Diese vollführen die Umwandlung des Kohlendioxydes in organische Substanz, die Assimilation. Die Arbeit, die das Licht bei der Erzeugung z. B. von 1 g Zucker verrichtet, ist gleich der Arbeit, die durch die bei der Verbrennung derselben Menge Zucker entstehende Wärme erzielt werden kann. Es werden so viel Lichtschwingungen bei der Zuckerbildung konsumiert, als Wärmeschwingungen bei der Zuckerverbrennung produziert werden können. Das Chlorophyll fängt die Luftschwingungen auf und trägt dieselben auf das Kohlendioxyd über. Die Pflanzen sind also gleichsam Accumulatoren. Der Zucker bedeutet in dynamischer Hinsicht einen Vorrat von gehemmter Bewegung. Hier wurde die Bewegung der Sonne angehalten, vereinnahmt und zu weiterem Verbrauche aufgespeichert. Neben diesem Hauptprozesse geht eine dem Atmungsprozesse der Menschen und Tiere ganz analoge Atmung der Pflanzen vor sich, bei welcher Sauerstoff aufgenommen wird und infolge welcher die durch denselben bewirkten Oxydationen der verschiedensten Körper Wärme und andere Kräftewirkungen frei machen. Diese Atmung tritt aber bei den Pflanzen gegenüber der Kohlensäurezersetzung sehr zurück. Die in den Pflanzen aus der Kohlensäure, Ammoniak und Wasser gebildeten Verbindungen wie Eiweiss, Stärke u. dgl. dienen dem Tiere zum Aufbau seines Körpers, zur Bildung von Fleisch und Muskeln, indem z. B. die Eiweisskörper der Gräser zu Eiweisskörpern der Fleischsubstanz umgewandelt werden. Der Mensch, welcher sich teilweise von diesen Tierkörpern, teils von Pflanzenstoffen nährt, bedarf zur Erhaltung seines Lebensprozesses, zur Atmung den von den Pflanzen regenerierten Sauerstoff. Durch diesen werden die angeführten Nahrungsstoffe, nachdem sie in das Blut übergegangen sind, in den Geweben oxydiert (langsame Verbrennung); dieser Vorgang liefert die tierische Wärme. Als Endprodukt dieser Oxydation entsteht Kohlensäure und Wasser einerseits, welche durch die Haut und Lungen ausgeatmet werden, Harnstoff andererseits, welcher in den Nieren durch den Harn ausgeschieden wird. Der fortwährende Verbrauch und Wiederersatz der verbrauchten Nährstoffe (mit Hilfe der Zufuhr von Sauerstoff und Nahrung durch Atmung und Verdauung) nennt man den Stoffwechsel des lebenden Körpers. Im ganzen macht der Mensch im Tage ca. 17000—18000 Atemzüge; damit werden eingeführt ca. 744 g = 520 l Sauerstoff, dagegen ausgeführt ca. 900 g = 455 l Kohlensäure und ca. 330 g Wassergas. Das tierische Leben ist somit ein Verbrennungsprozess.

Atmungsprozess. Durch die Nase oder Mund und Nase dringt die Luft bei der Einatmung durch die im Rachen befindliche Rundung des Kehlkopfes direkt in die Luftröhre, von da in die Bronchien und durch Diffusion in die zahlreichen kleinen Lungenbläschen, welche von den Lungenkapillaren nur durch ihre dünne Wand getrennt sind. Die indessen während des Aufenthaltes im Körper wesentlich veränderte Luft verlässt auf demselben Wege die Lungen (Ausatmung). Die ausgeatmete Luft ist ärmer an Sauerstoff, enthält dafür eine entsprechende Menge Kohlensäure. Ferner ist die ausgeatmete Luft wärmer und enthält mehr Wasserdampf. Der Stickstoffgehalt bleibt unverändert. Das von der rechten Herzkammer in die feinen Lungengefässe strömende Blut, welches den Körper durchströmt hat, ist mit Kohlensäure beladen, welches es aus den Geweben (venöses Blut)*) aufnahm. Das Blut giebt seinen Überschuss an Kohlensäure und Wasser-

*) Dieses enthält in 100 ccm 8—12 ccm Sauerstoff, 40 ccm Kohlensäure, 1—2 ccm Stickstoff. Das Resultat dieser chemischen Wechselwirkung zwischen Nahrungsbestandteilen und freiem Sauerstoff ist das Freiwerden von Wärme, von welcher ein Teil (ca. 1/5) in mechanische Arbeit umgesetzt werden kann. Die erwähnten Nahrungsmittel sind

dampf an die Luft der Lungenbläschen ab und empfängt daraus gleichzeitig einen Vorrat von Sauerstoff, der es arteriell macht. Die mit Kohlensäure beladene Luft wird ausgeatmet. — Das nun mit Sauerstoff beladene Blut (Oxyhämoglobin) strömt durch die linke Vorkammer in die linke Herzkammer, durchzieht von neuem den Körper, giebt Sauerstoff an die Gewebe ab (Gewebsatmung), um von neuem daraus Kohlensäure aufzunehmen (Oxydation). Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe sind nur der Anfang und das Ende einer ganzen Reihe von Vorgängen. Andere Stoffe, Zwischenglieder, gelangen in das venöse Blut und werden durch den Harn ausgeschieden (Harnstoff, Harnsäure u. s. w.). Die Verbrennungen gehen nicht im Blute selbst, sondern vorzugsweise in den Muskeln und Geweben vor sich.

Kohlenoxyd, Kohlenstoffmonooxyd. CO.

Molekulargewicht: $CO = 28$.

Das Kohlenoxydgas kommt in der Natur nicht vor. Es bildet sich bei allen unvollkommenen Verbrennungen kohlenstoffhaltiger Körper durch Reduktion der zuerst gebildeten Kohlensäure durch überschüssige Kohle, also überall da, wo Kohle bei ungenügendem Luftzutritte und Überschuss von Kohle verbrennt, besonders beim Brennen höherer Schichten, wo die in den unteren Schichten gebildete Kohlensäure durch Schichten glühender Kohlen streichen muss. Kohlenoxydgas ist in allen unseren Verbrennungsgasen enthalten. Die in Feuerungen zu beobachtende blassblaue Flamme rührt vom Kohlenoxydgas her, welches zu Kohlendioxyd verbrennt. Kohlenoxyd bildet sich beim Leiten von Kohlendioxyd über glühende Kohlen: $CO_2 + C = 2\,CO$, bei der Reduktion der Metalloxyde mittels Kohle, $ZnO + C = Zn + CO$. Am leichtesten wird Kohlenoxyd hergestellt durch Erhitzen von kohlensaurem Kalk (2 Teile) und Zinkstaub (1 Teil). $Zn + CaCO_3 = ZnO + CaO + CO$. Ebenso erhält man Kohlenoxyd leicht durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit

die einzige Quelle der tierischen Wärme. Letztere deckt sich vollständig mit der Verbrennungswärme. Was die Nahrungsstoffe an Energie Vorrat in den Körper bringen, das giebt der Körper in genau messbarer Quantität nach aussen ab. Im Wechsel der aus den Nahrungsstoffen austretenden Energie zu jener Energie, welche wir Wärme nennen, beruht das Leben. Beim Zerfall aller organischen Verbindungen, bei der Verwesung, Fäulnis des Pflanzen- und Tierkörpers und aller von ihnen gelieferten Produkte tritt als Endprodukt die Kohlensäure, das Nahrungsmittel der Pflanzen, auf. Auf diese Weise erhält die Atmosphäre ihren Kohlenstoff wieder. Auch der Teil Kohlenstoff, der zeitweise durch die grossen Steinkohlenablagerungen seiner Zeit der Atmosphäre entzogen wurde, wird derselben durch die Verbrennung in unseren Feuerungen wieder gegeben. Die 4000000 Centner Kohlenstoff, welche jährlich verbrannt werden, liefern 14—15000000 Centner Kohlensäure. So steht das Pflanzen- und Tierleben in beständigem Zusammenhange. Da die Atmosphäre der Urwelt jedenfalls viel kohlensäurereicher war, als dass ein Leben von Tieren und Menschen möglich gewesen wäre, so mussten die Pflanzen die Existenzbedingungen derselben erst vorbereiten.

Oxalsäure oder Blutlaugensalz. $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + SO_4H_2 = CO_2 + CO + H_2O$. Das erhaltene Gas wird durch Leiten in Natronlauge von der gleichzeitig entwickelten Kohlensäure befreit. Ebenso entsteht beim Leiten von Wasserdampf über glühende Kohlen ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas (s. weiter unten Generatorgas). Das Kohlenoxyd ist ein farbloses und fast geruchloses Gas. Gasdichte (Wasserstoff = 1) 13,96, (Luft = 1) 0,969. 1 l Kohlenoxydgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,25 g; bei einer Temperatur von —141° C. und einem Drucke von 3,5 Atmosphären ist das Kohlenoxydgas zu einer Flüssigkeit verdichtbar. In Wasser ist dasselbe wenig löslich, dagegen wird es leicht absorbiert von einer ammoniakalischen oder salzsauren Kupferchlorürlösung (Anwendung in der Rauchgasanalyse). Das Kohlenoxydgas ist leicht brennbar mit blauer Flamme unter höchster Wärmeentwicklung (5666 Kalorien). Mit Luft oder Sauerstoffgas gemischt, bildet es ein explosives Gemenge. $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$. Da Kohlenoxydgas eine ungesättigte Verbindung ist, welche noch Sauerstoff aufzunehmen imstande ist, ist dasselbe ein kräftiges Reduktionsmittel. Metalle werden aus der Lösung durch Kohlenoxyd ausgeschieden; z. B. wird aus Palladiumchlorürlösung metallisches Palladium gefällt (Erkennung des Kohlenoxydgases durch Palladiumchlorürlösung oder damit getränktem Papier, Palladiumchlorürpapier). Das Kohlenoxydgas ist ein sehr giftiges Gas (Kohlendunst).

Es wirkt nicht nur wie z. B. andere Gase, wie Kohlensäure oder Wasserstoff, durch Verdrängung des Sauerstoffes aus dem Blute, sondern verbindet sich mit dem Hämoglobin des Blutes zu Kohlenoxyd-Hämoglobin, welches dann seine Funktion nicht mehr ausüben kann. Auch wirkt das Kohlenoxyd direkt lähmend auf die Nervencentren. In grösserer Menge eingeatmet, bewirkt es zuerst Kopfschmerzen, dann Bewusstlosigkeit und führt schliesslich den Tod herbei. 1,5–3.5‰ Kohlenoxyd in der Luft bewirken bereits Krankheitssymptome, ohne dass aber solche Luft selbst nach längerem Atmen tödlich wirkte. Bei 5‰ verläuft die Vergiftung schnell.

Als äusserste zulässige Grenze in der Luft gelten 0,5 bis 0,7 %. Das Leuchtgas verdankt seine Giftigkeit dem Kohlenoxydgehalte (5—20 %). Ebenso enthalten das Wassergas und das Generatorgas grössere Mengen von Kohlenoxyd. Zu Entstehung von Kohlenoxydgas in Räumen ist bei geschlossenem oder ungenügendem Abzuge der Ofen oft Anlass gegeben. Bei mit Kohlengas Betäubten ist eine rasche Lüftung und künstliche Atmung das einzige Rettungsmittel.

Wenn die Menge des gebildeten Kohlenoxyd-Hämoglobins noch nicht zu gross ist, kann der Sauerstoff der Luft das gebundene Hämoglobin wieder verdrängen. Da sich bei zu frühem Schliessen der Ofenklappen infolge unvollständiger Verbrennung Kohlenoxydgas bildet, welches in die Wohnräume gelangt, ebenso beim Ausströmen von Leuchtgas oder bei Benützung von Kohlenbügeleisen, so ist hierbei besondere Vorsicht anzuwenden. Jede Feuerung ohne Abzug ist schädlich.

Das Kohlenoxydgas kann im Blute mittels des Spektral-

apparates (Absorptions-Spektrum) nachgewiesen werden (Grenze 2,5 ‰). Tabakrauch enthält ebenfalls Kohlenoxydgas. Das Kohlenoxydgas findet technische Verwendung als Brenngas, indem es bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure noch 5666 Kalorien*) liefert. Hierher gehört das Wassergas (s. bei Wasserstoff) und das Generatorgas. Generatorgas wird hergestellt durch unvollständige Verbrennung von teils bereits verkohlten, teils rohen Brennstoffen, was in einem schachtförmigen Raume (Generator) bewerkstelligt wird. Hierbei haben die Gase hohe Schichten glühender Brennstoffe zu durchdringen, wobei die gebildete Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert wird. Generatorgas enthält ca. 64 % Stickstoff (aus der Luft), 33 % Kohlenoxyd, 1 % Kohlendioxyd, 2 % Wasserstoff. Den Generatorgasen stehen nahe die Hochofengase, die aus den oberen Öffnungen der Schachtöfen ausströmen und grosse Mengen Kohlenoxyd enthalten. Die bei der Bildung der Generatorgase frei werdende Wärme ($C + O +$ 53,6 Luftstickstoff $= CO +$ 53,6 Luftstickstoff $= +$ 29690 Kalorien) geht bei der Leitung der Generatorgase verloren. Durch Einleiten von Wasserdampf oder Kohlendioxyd kann diese Wärme wieder in haltbare chemische Energie verwandelt werden. Wassergeneratorgas (s. auch bei Wasserstoff) ($H_2O + C = H_2 + CO = -27970$ Kalorien) und Kohlendioxyd-Generatorgas ($CO_2 + C = 2\,CO = -38270$ Kalorien). —

An Stelle eines 2wertigen Sauerstoffatomes kann das Kohlenoxydgas 2 einwertige Chloratome aufnehmen. Es entsteht hierdurch das Kohlenoxychlorid oder Phosgengas, $COCl_2$.

Lichtquellen und Beleuchtung.

Feste Körper beginnen infolge der lebhaften Schwingungen ihrer Moleküle, welche, auf den Äther übertragen, unser Auge treffen, bei 400° im Dunkel schwach zu leuchten (dunkelgraue Glut), bei 600° C. werden sie rotglühend und im allgemeinen bei 900—1000° weissglühend. Gase werden bei 1500—2000° noch nicht leuchtend.**) Alle künstlichen Beleuchtungsarten beruhen auf der Weissglut erhitzter fester Körper, zumeist auf zur Weissglut erhitztem Kohlenstoff. Die Weissglut ist derjenige Zustand eines Körpers, bei welchem derselbe die ihm zugeführte Wärme in Licht von einer Brechbarkeit verwandelt, somit ein kontinuirliches Spektrum liefert. Dieser Zustand tritt bei verschiedenen Körpern bei verschiedener Temperatur ein; wie erwähnt, meist bei 1000°, bei manchen Körpern aber, z. B. bei den seltenen Erden wie Zirkoniumerde u. s. w. schon weit unter dieser Temperatur. Fast alle unsere Beleuchtungen haben zur Grundlage brennende Kohlenwasserstoffe, bei deren Zersetzung in der Flamme fein verteilter Kohlenstoff (Russ) ausgeschieden und in Weissglut versetzt wird. Bei anderen Beleuchtungen, z. B. beim Drummond'schen Kalklicht, wird ein fester Kör-

*) 1 Kilo Kohlenstoff liefert bei der Verbrennung
zu Kohlendioxyd 8083 Kalorien,
zu Kohlenoxyd 2417 „
5666 Kalorien.

**) Gase leuchten deshalb bei höheren Temperaturen nicht oder nur äusserst wenig, weil sie verhältnismässig nur wenig Substanzteilchen enthalten.

per, z. B. Kalk, zur Weissglut gebracht. Führt man einer leuchtenden Flamme so viel Luft zu, dass der ausgeschiedene weissglühende Kohlenstoff verbrennt, so erhält man eine nicht leuchtende Flamme (Entleuchtung, z. B. bei Öffnung des unteren Verschlusses — Luftzufuhr beim Bunsenbrenner). In jeder leuchtenden Flamme kann man 3 Zonen unterscheiden: 1) Der äusserste Saum von geringer Leuchtkraft, aber höchster Temperatur, in welchem infolge ungehinderten Luftzutrittes eine vollständige Verbrennung stattfindet; 2) den leuchtenden Kegel, in dem der glühende Kohlenstoff sich befindet, und 3) den innersten kalten, dunklen Teil, in dem die gebildeten Gase unverbrannt aufsteigen. Der Kohlenstoff in der zweiten Zone wird durch die Zersetzung der kohlenstoffreichen Gase, z. B. Äthylen, geliefert. Auch Wärme-Entziehung und Verdünnung durch fremde Gase bewirkt Entleuchtung. Das Erlöschen einer Flamme findet statt durch Mangel an Brennstoff oder Luft, ferner durch Abkühlung unter die Entzündungstemperatur. Bei allen unseren Beleuchtungsarten (ausgenommen die elektrische Beleuchtung, das Drummond'sche Kalk- und das Zirkonlicht) werden entweder flüssige (Lampenbeleuchtung) oder feste kohlenstoffreiche Körper (Kerzenbeleuchtung — Wachs, Stearin, Talg, Paraffin u. s. w.) durch die Wärme direkt in kohlenwasserstoffhaltige Gase verwandelt oder zuerst durch Erhitzen von Steinkohle, Holz oder Torf erzeugte und an Ort und Stelle geleitete Kohlenwasserstoffe (Leuchtgas, karburiertes Wassergas) verbrannt. Bei der Kerzenbeleuchtung wird durch die Flammenwärme das Material zuerst geschmolzen, durch den Baumwollendocht aufgesaugt, woselbst dann Vergasung und Verbrennung stattfindet. Bei der Lampenbeleuchtung geht derselbe Prozess mit den flüssigen Brennstoffen (Rüböl, Erdöl = Petroleum, Benzin u. s. w. vor sich. Die Cylinder befördern den Luftzug. Hierbei ist die durch die Konstruktion bedingte Luftzufuhr von grosser Bedeutung. Bei zu geringer Luftmenge findet ungenügende Verbrennung massenhaft Kohlenstoffabscheidung statt, ebenso bei zu starker Luftzufuhr, welche infolge der bewirkten Abkühlung Kohlenstoffabscheidung hervorruft. Von Bedeutung sind natürlich auch die Qualitäten der Öle und die Aufsaugungsfähigkeit der Dochte. Zur Gasbeleuchtung dient vor allem das aus Holz, Steinkohlen, Torf u. s. w. durch trockene Destillation erzeugte Leuchtgas, sowie das aus Ölen (Erdöl, Paraffinöl) hergestellte Ölgas, das in verschieden konstruierten Brennern und Lampen verbrannt wird. Von besonderer Bedeutung sind die Regenerativgasbrenner, bei welchen sowohl Gas als Luft vorgewärmt werden, wodurch eine intensivere Verbrennung erzeugt wird. Ferner dient, besonders in Amerika, zur Beleuchtung das karburierte Wassergas, welches aus dem an und für sich nicht leuchtenden Wassergase (s. Wasserstoff und Kohlenoxyd) dadurch bereitet wird, dass es durch glühende Kammern geleitet wird, in welchen Petroleumrückstände zur Vergasung kommen. Auch wird Leuchtgas durch Leiten über Naphthalin oder Benzol, ferner durch Beimischung von Acetylen karburiert, d. h. kohlenstoffreicher (karburiert) gemacht. Ferner kommt noch in Betracht das sogenannte Lichtgas, welches man erhält, indem Luft durch Petroleumäther geleitet wird, dessen Dämpfe dieselbe aufnimmt, so dass ein brennbares Gasgemisch entsteht. Beim Auer'schen Gasglühlichte wird die durch hinreichende Luftzufuhr nicht leuchtend gemachte Leuchtgasflamme auf einen Mantel, bestehend aus seltenen Erden, geleitet, welche schon bei verhältnismässig niederer Temperatur weissglühend werden. Es werden hierzu Baumwollgewebe mit Lanthan-, Zirkon- und Yttriumsalzen u. s. w. getränkt und getrocknet, dann erhitzt, wobei beim Verbrennen diese Erden mit der Struktur der ursprünglichen Baumwollfaser einen Mantel bilden, der in die Flamme eingeführt wird. Je nach der Mischung dieser Erden wird ein Licht von verschiedener Farbe, mehr weiss oder grünlich u. s. w. erzeugt. Bei der Leuchtgasfabrikation werden die Steinkohlen in Chamott-Retorten mittels Gasfeuerung (Generatorgas), s. bei Kohlenoxyd) erhitzt (Rotglut). Die sich entwickelnden Dämpfe werden kondensiert (Theer und Ammoniak) das entwickelte Gas wird, nachdem es durch Luftkühler gestrichen, wobei sich noch enthaltener Theer und Ammoniakwasser absetzen, durch Gas-

waschapparate geführt, zum Reinigen von mitgeführten Schwefelverbindungen durch Eisenhydroxyd geleitet und in Gasometern aufgesammelt. Als Rückstand bleiben in Retorten Coaks und Retortenkohle. Als Nebenprodukte werden gewonnen Ammoniak und Theer und aus der Gasreinigungsmasse Schwefel. Das Leuchtgas, hauptsächlich aus rheinischer und schlesischer Backkohle hergestellt,*) enthält der Hauptsache nach 37,5 % Methan, 46,27 % Wasserstoff, 11,19 % Kohlenoxyd, 2,11 % Äthylen, ausserdem geringe Mengen Acetylen (0,06 %) Propylen, Benzol, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoffdioxyd. Infolge des Gehaltes an Kohlenoxyd ist das Leuchtgas giftig. Bei der Verbrennung entwickelt das Leuchtgas ausser dem Kohlenstoffdioxyd und Wasserdampf, auf Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, salpetrige Säure, welche Gase auf gefärbte Stoffe sowie Bausteine u s w. zerstörend einwirken. Eine Gefahr des Leuchtgases liegt in dem Undichtwerden von Gasleitungsröhren, aus welchen das Gas durch den porösen Boden in die Wohnungen dringt, besonders im Winter, wo die warme Luft der Wohnungen ansaugend wirkt, der Boden aber durch das Gefrieren schwer durchlässig geworden ist. In solchen Fällen ist reichliche Luftzufuhr nötig und muss das Schlafen in solchen gaserfüllten Räumen vermieden werden. Wenn das Leuchtgas mit dem 4—10fachen Volumen Luft gemischt ist, explodiert es. Zur Beleuchtung dient noch das Kalk- und Zirkonlicht (s. bei Sauerstoff); das besonders in der Photographie gebräuchliche Magnesiumlicht (Blitzlicht), dessen Wirkung auf dem bei der Verbrennung des Magnesiummetalles (Draht, Band oder Pulver) gebildeten, zum Glühen kommenden Magnesiumoxyd beruht. Zur intensiveren Verbrennung wird hierbei meistens Magnesiumpulver mit gleichen Teilen chlorsauren Kaliums gemischt (Blitzpulver). Zu erwähnen sind auch noch die sogenannten Magnesiumfackeln, das sind dünnwandige Zinkcylinder, welche mit einem langsam brennenden, Magnesiumpulver enthaltenden Feuerwerksatze gefüllt sind. Hierbei verbrennt sowohl das Magnesium als auch das Zink mit intensiv weissem Licht. Von den Beleuchtungsarten ist die billigste die Petroleumbeleuchtung, die teuerste die Öl- und Kerzenbeleuchtung. Das elektrische Licht beruht auf dem Glühendwerden eines in den Stromkreis eingeschalteten Widerstandes, z. B. Kohlenstäbe, Kohlenfäden, Platindraht u. s. w. Zur Vergleichung verschiedener Beleuchtungen dient die Lichtmessung, Photometrie. Als Vergleichungsmittel (Lichteinheit) dient die Normalkerze**), in neuerer Zeit die Amylacetatlampe. Auch dient als Einheit die Lichtmenge, welche von einem qcm geschmolzenen reinen Platins bei der Erstarrungstemperatur ausgestrahlt wird. Die verschiedenen Beleuchtungen unterscheiden sich nach Farbe, Intensität und Glanz. Zur Verhinderung des direkten Einfallens der Strahlen ins Auge bringt man Glasglocken, besonders auch von Mattglas an, wodurch allerdings ein Verlust von 20—25 % an Licht entsteht.

Brennstoffe, Wärmequellen und Heizung.

Alle unsere Heizungsanlagen und Feuerungen beruhen auf einem Verbrennungsprozesse (Verbrennungswärme, s. S. 43) kohlenstoffreicher fester oder flüssiger Körper (Holz, Torf, Steinkohle, Braunkohle, Coaks, Holzkohle, Petroleum) oder Kohlenwasserstoff-, Wasserstoff- oder Kohlenoxyd haltiger Gase (Leuchtgas, Acetylen, Wassergas, Generatorgas) in geeigneten Apparaten, welche eine gute Ausnützung der beim Verbrennungsprozesse erzeugten Wärme gestatten. Die Bestandteile unserer Heiz- und Brennmaterialien sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (abgesehen von den kleineren oder grösseren Mengen Feuchtigkeit, Asche

*) Zur Regulierung der Leuchtkraft des Leuchtgases dienen Braunkohlen, Bogheadkohlen, ferner Benzol und Acetylen.

**) Unter Normalkerze versteht man die Lichtmenge, welche an einer Paraffinkerze (65° C. Erstarrungspunkt) von 20 mm Durchmesser, 50 mm Flammenhöhe, 7,7 g Paraffinverbrauch pro Stunde geliefert wird.

und bei den Kohlen geringer Mengen Schwefel und Stickstoff. Diese Körper verbrennen nach der eingeleiteten Vergasung im Feuerungsraume bei der vollständigen Verbrennung (genügende Luft- oder Sauerstoffzufuhr) zu Kohlendioxyd und Wasserdampf, welche durch den Schornstein als Rauch abziehen. Bei ungenügender Luft- bezw. Sauerstoffzufuhr (unvollkommene Verbrennung) entstehen daneben kleinere oder grössere Mengen Kohlenoxydgas; ausserdem bleiben noch unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenteilchen den Verbrennungsprodukten beigemengt, welche durch den Schornstein als Rauch entweichen. Dabei ist zu bemerken, dass ein grosser Luftüberschuss durch Abkühlung ebenfalls eine gehinderte und unvollkommene Verbrennung bewirken kann. Erste Bedingung jeder Feuerung ist daher richtiges Verhältnis und Regulierung in der Luftzufuhr. Bei unseren gewöhnlichen Heizanlagen ruft die Zuführung der 2—3fachen Menge der zur Verbrennung nötigen Luft den günstigsten Heizeffekt hervor. Ein Brennstoff wird dann am besten ausgenützt, wenn er durch die gerade nötige Luftmenge möglichst vollständig zu Kohlenstoffdioxyd und Wasser verbrannt wird. 1 Kilo Kohlenstoff braucht zur Verbrennung 2,667 kg Sauerstoff oder 11,515 kg Luft und giebt 3,667 Kilo Kohlenstoffdioxyd. Die Wärmemenge, welche bei der vollständigen Verbrennung eines Körpers entsteht, ist für ein und denselben Körper stets die gleiche. Auch entsteht dieselbe Wärmemenge, ob nun der betreffende Körper im Sauerstoffgase direkt oder in der Luft verbrannt wird. In letzterem Falle wird aber die gleiche Wärmemenge infolge der Anwesenheit des verdünnenden Stickstoffes auf einen grösseren Raum verteilt als beim Verbrennen in Sauerstoffgase, wo die entstandene Wärme in einem kleineren Raume erzeugt wird und somit derselbe eine höhere Temperatur annimmt. Die bei vollkommener Verbrennung eines kg Brennstoff gebildete Wärmemenge in Kalorien ausgedrückt, heisst man den kalorimetrischen, absoluten oder theoretischen Heizwert. Da bei jeder Feuerung oder Heizung ein Teil der erzeugten Wärme teils durch unvollständige Verbrennung teils durch Strahlung und Wärmegehalt der Rauchgase für den beabsichtigten Zweck verloren geht, so steht im Gegensatze zu dem theoretischen Heizeffekt der wirklich nutzbare Heizeffekt. Die bei der Verbrennung des Heizkörpers erreichbare höchste Temperatur heisst der pyrometrische Effekt. Der theoretische Heizeffekt ist von der chemischen Zusammensetzung des Brennmaterials abhängig, der nutzbare Heizeffekt neben dieser noch von der Art der Anlage, Art der Heizung bezw. Luftzufuhr.

Es geben:	Theoret. Heizwert in Kalorien	Theoret. Luftmenge in Kilo	Pyrometrischer Effekt
Kohlenstoff, Verbrennung zu CO_2	8,083		
„ „ „ CO	2,417		
Kohlenoxyd, „ „ CO_2	2,400		
Wasserstoff, „ „ Wasserdampf	29,367		
Leuchtgas	11,800		
Generatorgas			
Wassergas			
Petroleum	12,000		
Holz, vollständig trocken	3,600	4,5	1950
„ lufttrocken	2,900	4,5	
Holzkohle, lufttrocken	7,200	10,2	2480
„ käufliche	6,800		
Steinkohle, Backkohle	7,000	10,7	2565
„ Sinterkohle	5,000		
Braunkohle, beste	5,300	6,3	2250
„ geringste	4,300	6,3	
Koks, rein	7.000	10,3	2480
„ mit 5 % Asche	6,000		
Torf, bester	3,000	4,4	2110
„ gewöhnlicher	1,500	4,4	
Anthracit	8,000	10,7	2510

Der hier berechnete pyrometrische Effekt wird aber in Wirklichkeit nicht erreicht. Die höchst erreichten Temperaturen sind bei festen Brennstoffen ca. 800—1200°, bei Gasfeuerung 1200—1808. Der nutzbare Heizeffekt beträgt höchstens 75% des theoretischen Heizwertes, bei schlechten Heizanlagen 40—30%, ja sogar nur 5% z. B. bei der Kaminfeuerung. Die Verbrennungswärme der Brennstoffe steht in unmittelbarem Zusammenhange mit deren chemischer Zusammensetzung, so dass aus der Elementarzusammensetzung einer Durchschnittsprobe dieselbe mit einer für die Praxis hinreichenden Genauigkeit berechnet werden kann nach der Formel: $W = 8000\,C + 29000\,(H - \frac{O}{8}) + 2500\,S - 600$ Wasser W. E., wobei C = kg Kohlenstoff, H = Wasserstoff, O = Sauerstoff, S = Schwefel ist. Hierbei ist in Betracht gezogen, dass bei der Gegenwart von Sauerstoff in Brennmaterial derselbe anscheinend eine äquivalente Menge Wasserstoff ohne Wärme-Entwicklung bindet. Genaueste Brennwertbestimmungen liefert die direkte Bestimmung mit dem Kalorimeter oder kalorimetrische Versuche im grossen. Beste Steinkohle kann bei Ausschliessung jedes Verlustes das Zehnfache ihres Gewichtes Wasser verdampfen, d. h. 1 Kilo Kohle erzeugt 10 Kilo Wasserdampf von 100° C. Gewöhnlich kann man annehmen, dass gute Steinkohle siebenmal so viel, weniger gute Kohle sechsmal, gute Braunkohle fünfmal, schlechte Braunkohle und Torf zweimal so viel Wasser verdampfen, als ihr Gewicht beträgt. Beispiele von Zusammensetzung von Brennstoffen und deren Heizwert:

	C	H	O + N	S	Wasser	Asche	Heizwert berech.	Heizwert bestimmt
Lufttrockene Ruhrkohle	81,75	5,11	9,09	1,04	1,66	1,35	7775	7931
Lufttrockene Saarkohle	79,67	5,21	8,37	0,7	1,06	4,45	7653	7763
Lufttrockene oberschlesische Kohle	77,79	4,85	10,07	0,57	1,67	5,05	7331	7429
Sächsische Kohle	75,95	5,35	11,17	0,63	3,68	3,22	7289	7299
Böhmische Braunkohle	65,77	5,02	15,58	0,66	10,01	3,0	6218	6220
Oberbayerische Kohle	53,78	4,39	14,39	4,73	11,81	10,90	5210	5071

Zu derartigen Analysen von Kohlen wird zuerst aus einer grösseren Menge eine Durchschnittsprobe genommen, hiervon einige kg gepulvert, durch mehrtägiges Liegen lufttrocken gemacht. Von diesem lufttrockenen Pulver kommt eine Probe zur Analyse, indem die bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome gebildete Menge Kohlensäure und Wasser, ferner der Wassergehalt bei 100—100° C., der Schwefel- und Aschengehalt bestimmt werden. Eine grosse Rolle bei Feuerungsanlagen spielen die Zugverhältnisse. Starker Zug ist nicht zu verwechseln mit grosser Luftmenge. Der Luftzug ist abhängig von der Beschaffenheit des Brennmaterials, indem kleine Stücke den Durchgang der Luft hindern, so dass oft die gebildete Kohlensäure durch die glühende Kohle wieder zu Kohlenoxyd reduziert wird. Um kleine, magere Kohlen zu grösseren Stücken zu vereinigen, werden dieselben oft mit Wasser besprengt, genässt. Hierdurch wird ein besserer Zug bewirkt. In unseren Feuerungsanlagen werden die Brennstoffe sehr schlecht ausgenützt. Bei Dampfkesselfeuerungen entweichen 30—60%, bei Stubenöfen bis 80% des Gesamtbrennwertes in den Kamin. Diese Verluste könnten bei richtiger Leitung des Verbrennungsprozesses bis auf 10—15% ermässigt werden. Durch Besserung der Feuerungslagen, besonders durch eine bessere Wartung könnten in Deutschland allein gegen 50000000 Mark an Brennstoffen erspart werden. Diese Wärmeverluste setzen sich zusammen: 1) aus dem Verluste, der entsteht, indem unverbrannter Kohlenstoff durch den Rost in die Asche fällt, 2) durch unverbrannte Gase, welche bei ihrer Verbrennung noch hätten Wärme liefern können (Kohlenoxyd, Methan und in den Gasen enthaltener, fein suspendierter Kohlenstoff). Dieser Übelstand tritt ein bei Überfüllung des Rostes, zu schwachem Zuge, also zu klein bemessener Feuerungsanlage, ungeschickter Rostbedienung, z. B. Aufwerfen einer zu dicken Schicht frischen Materials auf die Glut, 3) durch die in den dampfförmigen Körpern enthaltene Verbrennungswärme, 4) durch Strah-

lung durch das Mauerwerk. Bei technischen Feuerungen ist zur Vermeidung grosser Verluste daher eine Kontrolle notwendig. Diese Kontrolle beruht auf der Analyse der durch den Schornstein ziehenden Rauchgase, indem bei vollkommener Verbrennung nur Kohlenstoffdioxyd, bei unvollkommener Verbrennung aber grössere Mengen Kohlenoxyd gefunden werden. Dies geschieht durch die Gasanalyse oder durch die auf der Anzeige des specifischen Gewichtes der Rauchgase beruhende Gaswage (Dasimeter). Zusammensetzung eines Rauchgases bei guter Feuerung: 15 % Kohlendioxyd, 5 % Sauerstoff, 80 % Stickstoff. Zusammensetzung des Rauchgases bei schlechter Feuerung: 15 % Kohlendioxyd, 4 % Kohlenoxyd, 1 % Methan, 1 % Wasserstoff, 2 % Sauerstoff, 77 % Stickstoff. Bei Steinkohlenfeuerung soll in den Rauchgasen die Summe von Kohlendioxyd und Sauerstoff 19,5—20,5 % betragen. Im allgemeinen kann man annehmen, dass $\frac{1}{3}$ der von Brennmaterial gelieferten Wärme nicht zur Ausnützung gelangt, sondern durch die Esse entweicht. 1 Teil dieser Wärme ist jedoch nötig zur Erhaltung des Zuges in der Esse. Doch genügt hierzu eine Temperatur von 200° C. Der Überschuss kann anderweitig verwertet werden, und geschieht dies, indem man zwischen Heizraum und Esse Kanäle einschaltet, welche in Verbindung mit Trockenräumen, Abdampfvorrichtungen u. s. w. stehen. Intensivere Verbrennungen lassen sich erzielen durch Trocknen des Brennmaterials und durch Vorwärmen der Verbrennungsluft (Regenerativ-Feuerungen). Bei einer regelmässigen Feuerung entweicht durch den Schornstein ein kaum sichtbarer Rauch, der lediglich aus den Verbrennungsgasen und Wasserdampf besteht; bei unregelmässiger Verbrennung entwickelt sich braun- bis dunkelschwarzer Rauch, indem den Verbrennungsgasen noch mehr oder weniger Theerbestandteile mit Russ und Flugasche beigemengt sind. Am leichtesten ist eine rauchfreie Feuerung zu erzielen mit Holz, Anthracit und Coaks, während Stein- und Braunkohlen infolge der sich entwickelnden gasförmigen Produkte, besonders beim Aufschütten frischen Feuerungsmaterials auf die Glut und die hierbei stattfindende Abkühlung viel unverbrannte Gase entweichen lassen. Ganz rauchfreie Feuerungen liefern die Gasfeuerungen. Alle zur Beseitigung der Rauchbelästigung vorgeschlagenen Vorrichtungen, wie z. B. Russfänger, Leiten des Rauches über glühendes Eisengitter u. s. w. sind nur unvollkommene Behelfe. Besser ist es, gleich von vorneherein durch sorgsame Heizung die Rauchbildung auf ein Minimum zu beschränken.*) Die für bewohnte Räume benützten Heizungen sind entweder Lokal- oder Einzelheizungen oder Central- oder Sammelheizungen. Zu den ersteren gehören die Kamin-, Ofen- und Gasheizung, bei welchen eine Ableitung der Heizgase unbedingtes Erfordernis ist. Bei eisernen Öfen, welche die Wärme sehr schnell abgeben, ist zu beachten, dass die Wandungen derselben nicht glühend werden, da sonst 1) die auf dem Ofen befindlichen Staubteilchen verbrennen und so die Zimmerluft ver-

*) Hierbei kommt hauptsächlich folgendes in Betracht: 1) Vor dem Anzünden frischen Feuers müssen Rost und Schlackenfall gereinigt werden. 2) Die Kohlen sind in Stücken von ungefähr Hühnereigrösse zu verwenden. 3) Beim Anzünden des Feuers ist der hintere Teil des Rostes mit Kohlen zu bedecken und das Holz am vorderen Teile an der Thür auszubreiten. 4) Sobald das Anlegeholz entzündet ist, soll die Feuerthür geschlossen werden, so dass die dahinter liegenden Kohlen langsam anbrennen. 5) Sind sämtliche Kohlen in Glut geraten, so breite man die glühenden Kohlen auf dem Roste aus und streue eine dünne Schichte frischer Steinkohlen über das ganze Feuer, oder man schiebe alle brennenden Stücke nach hinten auf den Rost und beschicke die vordere Fläche mit neuen Kohlen. 6) Man öffne und schliesse die Feuerthür beim Heizen, Schüren und Schlacken möglichst rasch, damit nicht zu viel kalte Luft über die Kohlen hinwegstreicht. Beim Schüren und Schlacken soll der Rauchschieber beinahe geschlossen werden. 7) Das Auflegen frischen Brennmaterials geschieht in kurzen Zwischenräumen und in möglichst kleinen Mengen.

unreinigen, 2) die glühenden Wandungen Verbrennungsgase durchlassen. Zur Verhinderung der schnellen Abküklung der Öfen durch die durchstreichende kalte Luft hatte man früher im Rauchabzugrohr eine Klappe angebracht, um nach dem Schlusse die Glut im Ofen zu erhalten. Bei zu frühzeitigem Schliessen dieser Klappen treten jedoch die Heizgase in das Zimmer aus und verursachen infolge der Anwesenheit des Kohlenoxydes Vergiftungen. Die vollkommensten Heizungen sind Gasheizungen, indem hierbei die Brennstoffe möglichst vollständig ausgenützt werden (Leuchtgas, Wassergas). Sogenannte Karbon-Natron-Öfen ohne Abzug der Rauchgase sind unstatthaft. Centralheizungen sind Luft- oder Wasserheizungen (Dampf-, Warm- und Heisswasserheizungen), wobei erwärmte Luft oder Wasserdampf, auch heisses Wasser durch Röhren in die betreffenden Räume geleitet wird. Hierbei ist zu beachten, dass die Ofen- und Luftheizung zugleich ventiiieren. Für industrielle Zwecke unterscheidet man Herd- und Schachtöfen, wobei Brennmaterial und die zu erhitzenden Körper sich berühren, weiters Flammenöfen, Retorten-, Muffelöfen u. s. w. Die flüssigen Brennstoffe, wie z. B. Theer, Petroleum, werden durch Zerstäubungsfeuerungen verbrannt. Wärme kann man auch erzeugen durch den elektrischen Strom; die elektrischen Öfen sind besonders zum Schmelzen der Metalle von grosser Wichtigkeit geworden. In den Schornsteinen setzt sich bei allen Feuerungen mehr oder weniger Russ ab, teils als Flugruss, der ausgekehrt wird, teils als Glanzruss, der, durchtränkt von theerigen Stoffen, fest an den Wandungen anklebt und von Zeit zu Zeit durch Ausbrennen entfernt werden muss. Da alle unsere gebräuchlichen Brennmaterialien aus teils unverändertem (Holz) oder teilweise mehr oder weniger umgewandeltem Pflanzenzellstoffe (Steinkohle, Torf) bestehen, dieser Zellstoff aber unter Mitwirkung des Sonnenlichtes aus der Kohlensäure und dem Wasser gebildet wurde, so geniessen wir beim Verbrennen dieser Brennstoffe thatsächlich nur die aufgespeicherte Sonnenwärme vergangener Zeiten. Die Kohle, welche in unsere Feuerungen eingeführt wird, repräsentiert einen Vorrat von Spannkraft. Dieses labile Gleichgewicht kommt zustande durch das Getrenntsein der Kohle vom Sauerstoffe. Zur Bildung des Holzzellstoffes in den Pflanzen war genau eben so viel Wärme nötig, als wir bei der Verbrennung desselben wieder erhalten. Das Heizmaterial der Zukunft ist wohl die Gasfeuerung mit Wasserstoffgas. Zu den Seite 200 abgehandelten Brennstoffen sind noch hinzuzufügen: Holz mit der Durchschnittszusammensetzung 50 % Kohlenstoff, 6 % Wasserstoff, 42 % Sauerstoff, 1 % Stickstoff und 1 % Asche. Holz enthält 20 bis 50 % Wasser. Harzreiches Holz ist leichter brennbar und entflammbar als harzarmes. Bei 125—140° C. getrocknetes Holz giebt höhere Temperatur als lufttrockenes. Bei 150° C. bräunt sich das Holz infolge beginnender Zersetzung der Cellulose.

Kohlenziegel (Brikets) (Holzkohlenbrikets, Pariserkohle, Carbon-Natron u. s. w., Steinkohlen-, Braunkohlenbrikets). Diese werden bei der Kohlengewinnung aus dem abfallenden Kohlenklein durch Mengen mit verschiedenen Bindemitteln (Theer, Stärkekleister, Pechpulver u. s. w.) und Pressen in Formen, Ausglühen u. s. w. hergestellt. Im Gegensatze hierzu werden in letzterer Zeit Kohlenstaubfeuerungen eingeführt, wobei die feinst gepulverte Kohle mittels Luftstrom in die Feuerung eingeblasen, und so eine möglichst vollkommene Verbrennung, also einerseits vollständige Ausnützung des Materials, andererseits rauchlose Verbrennung erzielt wird.

Verbindungen des Kohlenstoff's mit Schwefel.

Kohlenstoffsulfid, Kohlenstoffdisulfid.

Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulfuratum.

Molekulargewicht: CS_2 = 76.

Wie das Kohlenstoffdioxyd durch direkte Vereinigung des Kohlenstoffes mit dem Sauerstoffe entsteht, so bildet sich Kohlenstoffdisulfid durch Verbindung von einem Atom Kohlenstoff mit 2 Atomen Schwefel, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet und die entweichenden Dämpfe von Schwefelkohlenstoff in Vorlagen kondensiert. Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff ist nicht rein und enthält besonders Schwefelwasserstoff und freien Schwefel. Durch Schütteln mit Kalkwasser und Destillation im Wasserbade wird er von diesen Verunreinigungen befreit. Der reine Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende, sehr bewegliche, äusserst flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche. Derselbe erstarrt bei —116° C. Specifisches Gewicht = 1,2684, Siedepunkt: 47° C. Er verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd. Beim Verdunsten desselben entsteht eine grosse Temperaturerniedrigung. Im Wasser ist er unlöslich, mit Alkohol und Äther mischt er sich leicht. Jod löst er mit violetter Farbe. Er ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Öle, Schwefel, Phosphor, Kautschuk, Guttapercha, Harze, Wachs, Kampher u. s. w. Mit Luft bildet er ein explosives Gemenge. Der Schwefelkohlenstoff ist äusserst leicht entzündlich und daher sehr feuergefährlich. Er entzündet sich schon, wenn er erwärmt wird oder wenn ein erwärmter Glasstab in ihn getaucht wird, ohne Annäherung einer Flamme. Obwohl seine Entzündungstemperatur bei 170° C. liegt, so entzündet sich der mit Luft gemischte Schwefelkohlenstoffdampf schon durch den Reibungswiderstand innerhalb eines Rohrbogenstückes und an eisernen Röhren, durch welche Dampf von 3—4 Atmosphären (135—145° C.) strömt. Gegen Schwefelkohlenstoffdämpfe bildet die Davy'sche Sicherheitslampe keinen Schutz, da die Temperatur des Drahtnetzes schon hinreicht, den Schwefelkohlenstoff zu entzünden. Über erhitztes Metall geleitet, bildet der Schwefelkohlenstoff unter Abscheidung von Kohle Schwefelmetalle. Besonders leicht gelingt dies bei Anwendung von Zinkstaub. Der Schwefelkohlenstoff, in grösserer Menge eingeatmet, wirkt giftig.

0,5 - 0,7 mg reiner Schwefelkohlenstoff in 1 l Luft ist ohne nennenswerte Symptome. 1—1,2 mg erzeugen bei 8stündiger Einwirkung Kopfweh und Kongestionen mit langer Nachwirkung. Über 3 mg rufen bereits schwere Symptome und Schwindelanfälle hervor.

Der Schwefelkohlenstoff findet vielfache Verwendung, besonders zum Vulkanisieren des Kautschuks (Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff), zur Fettgewinnung

(Extraktion von ölhaltigen Samen, Oliven, Palmkern, Lein, Reps, Rüben, Mohn, Knochen), zum Lösen von Schwefel aus der Gasreinigungsmasse, in der Strohhutfabrikation (Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff), zur Fabrikation von Schwefelcyanverbindungen, zum Töten von niederen Lebewesen (Kornwurm, Motten, Reblaus u. s. w.). Galvanischen Silberbädern in sehr geringer Menge zugesetzt, bewirkt er glänzende Silberniederschläge. Wie das Kohlendioxyd das Anhydrid der Kohlensäure ist, so ist der Schwefelkohlenstoff das Anhydrid der Sulfokohlensäure, deren Salze beim Auflösen von Schwefelkohlenstoff in Schwefelalkalien entstehen. $CS_2 + K_2S = CS_3K_2$. Aus diesen Salzen wird die Sulfokohlensäure mittels Säure als leicht zersetzliches, rotes Öl abgeschieden $= H_2CS_3$.

Kohlenstoffoxysulfid, SCO,

bildet sich in geringer Menge beim Leiten eines Gemenges von Schwefeldampf und Kohlenoxydgas durch ein rotglühendes Rohr, ferner beim Erhitzen von Rhodankalium mit verdünnter Schwefelsäure, ein farbloses Gas, das sich in einigen Mineralquellen vorfindet. Mit Wasser zersetzt es sich in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Verbindung des Kohlenstoffes mit Chlor.

Chlorkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlormethan, CCl_4.

Wenn Chloroform im Chlorgas destilliert wird, oder wenn Chlor auf siedenden Schwefelkohlenstoff einwirkt, erhält man eine Verbindung, in welcher alle 4 Valenzen des Kohlenstoffes durch Chlor gesättigt sind, CCl_4. $CHCl_3 + Cl = CCl_4 + H$, eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, Siedepunkt 77° C., specifisches Gewicht 1,6319 bei 0° C. In neuerer Zeit wird diese Verbindung an Stelle von Benzin, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol als Lösungs- und Extraktionsmittel (für Fett) und als Krystallisationsmittel angewandt, ebenso als Fleckenmittel. Es besitzt ein grosses Lösungsvermögen und den Vorzug der Schwerentzündlichkeit.

Borkohlenstoff, Bo_6C.

Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Bor auf Kohlenstoff im elektrischen Ofen, besitzt grosse Beständig-

keit und Härte, bildet schwarze Krystalle vom specifischen Gewichte 2,51 und ist so hart, dass Diamanten damit poliert und geschliffen werden können.

Verbindung des Kohlenstoffes mit Stickstoff.

Cyan. CN = Cy.

Unter gewissen Bedingungen, z. B. wenn man Stickstoff über glühende Kohle und zwar bei Gegenwart eines Alkalis, z. B. Kaliumkarbonat, leitet, oder wenn man Ammoniakgas über glühende Kohlen streichen lässt, verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Stickstoff zu einer Verbindung, welche Cyan genannt wird.*) Es ist hier im Cyan ein dreiwertiges Stickstoffatom mit drei Affinitäten an ein vierwertiges Kohlenstoffatom angelagert und stellt diese Verbindung einen gasförmigen Körper dar: N≡C— = CN. Diese Verbindung verhält sich wie ein einwertiges Element, ganz den Halogenen ähnlich, bildet mit Wassertoff eine Säure (Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure), verbindet sich mit den Metallen zu Salzen, die den Haloidsalzen sehr ähnlich sind. Als einwertige Gruppe kann das Cyan für sich nicht existieren und sind im freien Cyangas zwei Moleküle miteinander verbunden. N≡C — C≡N (Dicyan). Das Cyan hat überhaupt grosse Fähigkeit zur Polymerisation (CN)x Paracyan. Man erhält das Cyangas sehr leicht beim Erhitzen von Quecksilber- oder Silbercyanid als farbloses, äusserst giftiges Gas, welches mit rotgesäumter Farbe brennt, einen stechenden Geruch besitzt und leicht zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert werden kann. $Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$. Man erhält Cyan auch beim Erwärmen einer mit Cyankalium versetzten Kupfervitriollösung. $CuSO_4 + 2\ CNKa = Cu(CN)_2 + SO_4Ka_2$. $Cu(CN)_2 = CuCN + CN$. Das Cyan kommt in geringer Menge vor in den Hochofengasen. Das Cyan ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser. Die wässerige Lösung färbt sich beim Stehen dunkel unter gleichzeitiger Ausscheidung eines braunen Körpers (Azulmsäure $C_4H_5N_5O$), während in der Lösung infolge von Wasseraufnahme Oxalsäure, Ammoniak, Ameisensäure, Blausäure und Harnstoff enthalten sind. Beim Erhitzen von Quecksilbercyanid entsteht neben Cyan auch Paracyan (CN)x ein brauner Körper, der beim Erhitzen sich in Cyangas verwandelt. Cyanverbindungen entstehen sets, wenn stickstoffhaltige organische Körper bei Gegenwart von Alkalien geglüht weroen, also z. B. Leder, Harn, Klauen, Wolle, Haare, Blut, mit Potasche u. dgl. Es tritt hier im status nascens ein Kohlenstoffatom mit einem Stickstoffatom zusammen, und das gebildete Cyan verbindet sich mit dem

*) Von κυανος, blau, weil einige Verbindungen des Cyans, z. B. Ferriferrocyanid, schöne blaue Farben geben (Berlinerblau).

Alkali. Auf diese Weise werden technisch die Cyanverbindungen erhalten (siehe Kaliumferrocyanid). Das Cyan kann man auch ansehen als ein Ammoniak, indem 3 Wasserstoffatome durch ein Kohlenstoffatom ersetzt sind. Als Nebenprodukte treten Cyanverbindungen auch bei der Kohlendestillation, der Pottasche und Sodafabrikation auch im Eisenhochofen auf. (S. auch Rhodanverbindungen.) Von den Cyanverbindungen handeln wir hier lediglich die wichtigsten Metallcyanide und das Rhodan ab, während die übrigen wichtigen Verbindungen und Abkömmlinge des Cyans in die Chemie des Kohlenstoffes gehören. Die Cyanverbindungen spielen eine grosse Rolle in der organischen Chemie und in der Tecknik, besonders der Galvanotechnik und Metallurgie (s. auch bei Cyanwasserstoffsäure und Cyanmetallen).

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.

Acidum hydrocyanicum. $CNH = (CyH)$.

Das Cyan bildet mit Wasserstoff die Cyanwasserstoffsäure, indem sich ein Wasserstoffatom an den Kohlenstoff anlagert. $N \equiv C—H$. Die Blausäure wird in Freiheit gesetzt, wenn man die Cyanmetalle (z.B. Cyankalium, Ferrocyankalium) mit starken Säuren behandelt, worauf die Blausäure durch Destillation erhalten wird. Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit von 0,7 specifischem Gewichte. Siedepunkt 26,5. Sie brennt mit violetter Flamme, ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich und eines der stärksten Gifte.*) Am besten stellt man die Blausäure dar, indem man 500 g gelbes Blutlaugensalz mit einem erkalteten Gemische aus 350 g konzentrierter Schwefelsäure und 700 g Wasser übergiesst und aus einem Kolben oder einer Retorte mit Knierohr und abwärts gerichtetem Kühler destilliert. Will man verdünnte Säure erhalten, so leitet man die Blausäure in Wasser. Will man aber wasserfreie Blausäure erhalten, so verbindet man den Kühler mit 2 Woulff'schen Flaschen, welche in Eis stehen, wovon die eine halb mit Chlorcalcium gefüllt ist. Zum Schlusse stellt man dann diese Flasche in warmes Wasser, um ihren Inhalt in die zweite Flasche überzudestillieren. In wasserfreiem Zustande aufbewahrt oder in konzentrierter Lösung zersetzt sich die Blausäure bald unter Abscheidung brauner Massen und unter Wasseraufnahme in Ameisensäure, Ammoniak u. s. w. Verdünntere Lösungen, besonders bei Zusatz

*) Blausäure wirkt schon in den kleinsten Mengen ungemein rasch. Von wasserfreier Blausäure genügt zur Tötung eines Menschen 1 Tropfen (= 0,05 g). Sie wirkt auf die nervösen Centralorgane und hemmt die respiratorischen Vorgänge in den Geweben, welche vom Warmblüter keinen Augenblick entbehrt werden können. Für niedere Organismen oder höher stehende Pflanzen ist die Blausäure von schwächerer Wirkung.

geringer Mengen von Mineralsäuren halten sich besser. Im Handel ist eine Lösung mit 2 % Blausäure vorrätig für medizinische Zwecke. Bei vorherbeschriebenem Prozesse wird zuerst das Ferrocyankalium durch die verdünnte Schwefelsäure nach folgender Gleichung zersetzt: $Fe(CN)_6Ka_4 + 5\,H_2SO_4 = 6\,CNH + FeSO_4 + 4\,KHSO_4$. Das gebildete Ferrosulfat setzt sich dann mit weiteren Ferrocyankalium zu blauem Ferrokalium-Ferrocyanid um, so dass man in der That nur die Hälfte des berechneten Cyanwasserstoffes erhält. $FeSO_4 + Fe(CN)_6Ka_4 = FeKa_2Fe(CN)_6 + SO_4Ka_2$. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen mit Ferrocyankalium Kohlenoxydgas. Verdünnte Schwefelsäure scheidet in der Kälte Blättchen von Ferrocyanwasserstoffsäure, $Fe(CN)_6H_4$, ab. Blausäure entsteht auch beim Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak, und aus dem in den Kirschlorbeerblättern und in den Samen der bitteren Mandelfrucht, Zwetschgen, Kirschen, Pfirsiche, Pflaumen enthaltenen Amygdalin bei der Einwirkung des in diesen Samen enthaltenen Emulsin's und Wasser auf dasselbe. Gleichzeitig entsteht Bittermandelöl und Zucker.

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2\,H_2O = NCH + \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Zucker}}{2\,C_6H_{12}O_6}.$$

Deshalb enthalten die Destillate aus den genannten Pflanzenteilen Blausäure, wenn auch in starker Verdünnung (Kirschlorbeerwasser, Bittermandelwasser 0,1 %, CNH), ferner sind auch die zu Genusszwecken dienenden Getränke, als Zwetschgengeist, Kirschwasser u. s. w. blausäurehaltig. (100 bittere Mandeln enthalten 0,4 g Amygdalin = 0,24 CNH). Kohlensaure Salze, z. B. Kaliumkarbonat, werden durch Blausäure nicht zersetzt. Man kann also z. B. nicht, wie das öfters anempfohlen wird, das Kaliumkarbonat des galvanischen Silberbades mit Blausäure in Cyankalium verwandeln (s. auch Baryumcyanid).

Die Salze der Cyanwasserstoffsäure, die **Cyanide**, kann man nach ihrem Verhalten in 4 Gruppen einteilen:

1. Die Gruppe der leichtlöslichen Cyanide der Alkalien.
2. Quecksilbercyanid, welches durch seine Löslichkeit überleitet zu den unlöslichen Metallcyaniden.
3. Die Gruppe der Cyanide der Schwermetalle, die mit Cyankalium in Wasser lösliche aber durch Säuren zersetzbare Doppelsalze bilden z. B. AgCN KaCN.
4. Die Gruppe der Cyanide der Schwermetalle, welche mit Cyankalium lösliche Doppelsalze geben, welche durch verdünnte Schwefelsäure nicht verändert werden. Dieselbe stellen Salze dar von Metallcyanwasserstoffsäuren. Die Säuren existieren im freien Zustande und enthalten das Cyan in so fester Bindung, dass die in den Körpern vorhandenen Metalle nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden können. Z. B. Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid, Kaliumkobalticyanid, Kaliumplatinocyanid.

In der Blausäure ist ein Wasserstoffatom direkt an das Kohlenstoffatom angelagert, N≡C—H. Es sind deshalb die Alkalisalze des Cyans weniger beständiger als die Salze der Schwermetalle. Z. B. N≡C—Ka und $Zn\begin{smallmatrix}N\equiv C\diagdown\\N\equiv C\diagup\end{smallmatrix}Zn$.

Nachweis der Blausäure. Man versetzt die blausäurehaltige Flüssigkeit mit Natronlauge, fügt eine eisenoxydsalzhaltige Ferrosulfatlösung zu und kocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure entsteht bei Vorhandensein von Blausäure Berlinerblau. Oder man verdampft die blausäurehaltige Flüssigkeit mit etwas gelben Schwefelammonium nimmt in Wasser auf und setzt Eisenchlorid zu. Eine auftretende rote Farbe, hervorgerufen durch die Bildung von Eisenrhodanid beweist die Gegenwart von Blausäure. Aus in Wasser löslichen Cyaniden fällt Silbernitrat weisses Cyansilber, löslich in Ammoniak und Cyankalium, unlöslich in Salpetersäure, unveränderlich am Lichte, beim Erhitzen im trockenen Zustande in Cyan und Silber zerfallend (s. auch Cyansilber und Cyankalium).

Rhodan (Sulfocyan).

Eben so leicht wie Sauerstoff (Cyansäure) nimmt das Cyan auch Schwefel auf, womit es sich zur Gruppe Rhodan, N≡C—S, verbindet. Rhodanverbindungen bilden sich leicht beim Schmelzen von Cyankalium mit Schwefel, beim Erwärmen von Blausäure mit gelben Schwefelammonium (wobei das Schwefelammonium nur das Lösungsmittel für den Schwefel bildet, u. s. w. (s. auch bei den Rhodanmetallen.) Rhodanverbindungen finden sich spurenweise im Speichel und im Harn.

Rhodanwasserstoffsäure.

Sulfocyanwasserstoffsäure. Acidum rhodantum oder sulfocyanatum. Sulfocyansäure. Thiocyansäure. NCSH.

Wird erhalten durch Zersetzung des Quecksilber- oder Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas. Ist nur in wässeriger Lösung beständig. Polymerisiert sich zu einem gelben Körper der Persulfocyansäure, $C_2N_2S_3H_2$. Anwendung in der analytischen Chemie. (S. deren Salze.) Aus löslichen Rhodansalzen fällt Silberlösung weisses Silberrhodanid, AgCNS, Kupfersulfat bei Gegenwart von schweflliger Säure weisses Kupferrhodanid, CuCNS (s. dieses). Eisenoxydsalze erzeugen in Rhodansalzlösungen blutrote Färbung infolge der Bildung von Eisenrhodanid, $Fe(CNS)_3$.

Kiesel.

Silicium. — Si.

Atomgewicht: Si = 28.

Das Silicium, welches 1828 von Berzelius zuerst dargestellt wurde, ist nach dem Sauerstoff das auf unserer Erde

verbreitetste Element, findet sich aber nicht frei, sondern mit Sauerstoff verbunden als Siliciumdioxyd, SiO_2 (Kieselsäure, Kieselerde, z. B. als Quarz, Kieselstein, Sand u. s. w), und in den kieselsauren Salzen (Silikaten), welche den grössten Teil unserer Erdrinde und Gebirgsarten ausmachen. In grosser Menge ist die Kieselerde z. B. im Quarz, im Granit, in den verschiedenen Thonarten (Thon = kieselsaure Thonerde) enthalten. In geringerer Menge findet sie sich in den Quell- und Mineralwassern, in den Pflanzen; besonders macht sie einen wesentlichen Bestandteil des Schaftes der Gräser (Stroh), der Equisetaceen (Schachtelhalm, Zinnkraut, welch' letzteres dem Kieselsäuregehalte seine reinigenden Eigenschaften verdankt), Bambusrohr u. s. w. aus, ferner kommt sie vor im Ackerboden, im Tierkörper, z. B. im Harn, in den Stacheln des Igels, in den Federn der Vögeln, in den Panzern der Infusorien (Infusorienerde-Kieselgur). Die Kieselerde wird von den Pflanzen aus ihrer verdünnten Lösung aufgenommen und bewirkt die Verkieselung der Zellwandungen. Dieselbe befindet sich in allen Pflanzenaschen. Wie der Kohlenstoff das Reich der organischen Welt beherrscht, so wiegt in der anorganischen Welt Silicium vor. Das Silicium erhält man im freien Zustande durch Reduktion des Fluorsiliciums, $SiFl_4$, oder des Kieselfluornatriums, $SiFl_6Na_2$, mit metallischem Natrium oder Natrium und Zink oder mit Aluminium. Im ersteren Falle erhält man amorphes Silicium in Form eines glanzlosen, braunen, an der Luft erhitzt, brennbaren Pulvers, im zweiten Falle erhält man krystallisiertes Silicium in Form schwarzer Oktaeder von grosser Härte, specifisches Gewicht 2,49, an der Luft nicht brennbar, von Säuren nicht angreifbar, in Alkalien löslich. Auf einfache Weise erhält man krystallisiertes Silicium durch Glühen eines Gemisches von 5 Teilen Magnesiumpulver und 20 Teilen trockenem Quarzsand im Gebläse. Das erhaltene Reaktionsprodukt, $SiO_2 + 2\,Mg = Si + 2\,MgO$, wird gepulvert und mit dem zehnfachen Gewichte metallischen Zinkes stark erhitzt. Beim Auflösen des so erhaltenen Zinksiliciums in Salzsäure bleibt das krystallisierte Silicium ungelöst zurück.

Beim Behandeln von Siliciummagnesium mit verdünnten Säuren entsteht die Wasserstoffverbindung des Siliciums, der Siliciumwasserstoff, SiH_4, als selbstentzündliches Gas, welches beim Glühen in amorphes Silicium und Wasserstoff zerfällt und Silberlösung schwärzt.

Mit den Halogenen bildet das Silicium flüchtige Verbindungen: $SiCl_4$, Siliciumchlorid, $SiBr_4$, Siliciumbromid, $SiJd_4$, Siliciumjodid, $SiFl_4$, Siliciumfluorid. Die ersteren 3 Verbindungen entstehen beim Überleiten der gasförmigen Halogene über amorphes Silicium. Mit Wasser werden diese Halogenverbindungen zersetzt unter Bildung von Kieselsäureanhydrid und der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren. Am wichtigsten von diesen Verbindungen ist das:

Siliciumfluorid, $SiFl_4$. Fluorsilicium.

Diese gasförmige Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Siliciumdioxyd, $SiO_2 + 4\,HFl = SiFl_4 + 2\,H_2O$. Zur Darstellung erhitzt man am besten ein Gemenge von Flussspatpulver, 100 Teile, trockenen Quarzsand, 100 Teile, und konzentrierter Schwefelsäure, 350 Teile, in einem Kolben, wobei zuerst Fluorwasserstoff entsteht, welcher mit dem Siliciumdioxyd in oben angegebener Weise in Reaktion tritt. Das gasförmige Siliciumfluorid, das man über Quecksilber auffängt, ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas von stechendem Geruche. Gasdichte (Luft = 1) 3,6 oder (Wasserstoff = 1) 52. Das Siliciumfluorid bildet sich stets bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure (s. d.) auf Kieselerde oder kieselsaure Verbindungen, Silikate, so auch beim Ätzen des Glases. Seine wichtigste Reaktion besteht in seinem Verhalten gegen Wasser, durch welches dasselbe in Kieselsäurehydrat, SiO_4H_4, und Kieselfluorwasserstoff zersetzt wird.

Kieselfluorwasserstoff, Kieselfluorwasserstoffsäure.

Acidum silico-fluoricum. — $SiFl_6H_2$.

Diese Säure entsteht beim Einleiten von Fluorsiliciumgas in Wasser. $3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 2\,SiFl_6H_2$. Man stellt diese Säure dar, indem man das Fluorsiliciumgas in eine Porzellanschale leitet, auf deren Boden man ein kleines mit Quecksilber gefülltes Gefäss stellt, in welches das Gasleitungsrohr eintaucht, und in welcher für die oben angegebenen Mischungsverhältnisse sich 400 Teile Wasser befinden. Diese Anordnung ist nötig, da sonst die sich hierbei ausscheidende Kieselerde das Gasleitungsrohr verstopft. Nach Beendigung des Prozesses wird die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert. In grossen Mengen wird die Kieselfluorwasserstoffsäure aber ausser nach dem erwähnten Verfahren hergestellt durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf ein in Rotglut befindliches Gemisch von Calciumfluorid und Siliciumdioxd oder auf das Reaktionsprodukt von Calciumfluorid, Kieselsäure und Kohle bei Rotglut. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Die Säure des Handels enthält bei einem specifischen Gewichte von 1,274 = 30 % Kieselfluorwasserstoff. Beim Eindampfen zersetzt sich die Säure. $SiFl_6H_2 = SiFl_4 + 2\,HFl$. Sie ist 2basisch und bildet mit Basen Salze. Dieselben sind meist löslich, das Kalium- und Barytsalz hingegen unlöslich (Reaktion auf Kieselfluorwasserstoffsäure einerseits und Kalium andererseits). Die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure werden durch

$2\,H_2O$

Basen zersetzt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird in der analytischen Chemie, ausserdem aber in grossen Mengen in der Mineralmalerei zur Unlöslichmachung des bei der Wasserglasbehandlung frei werdenden Kalis, ausserdem deren Salze zur Härtung und Konservierung kalkhaltiger Bausteine (Sandsteine angewandt.

(Kessler'sche Fluate). Zur Anwendung kommen hierzu hauptsächlich Magnesium-, Zink-, Thonerde-Fluorsilicate in wässeriger Lösung von 20—25° Bé. Die Wirkung dieser Salze beruht auf ihrer Zersetzung durch den Kalkgehalt der Bausteine, indem dadurch unlösliche Fluoride unter gleichzeitiger Abscheidung von Kieselsäure gebildet werden. $(SiFl_6)_3Al_2 + 6\,CaCO_3 = 3\,SiO_2 + 6\,CaFl_2 + Al_2Fl_6 + 6\,CO_2$; $Al_2Fl_6 + 3\,CaCO_3 + 3\,H_2O = 3\,CaFl_2 + Al_2(OH)_6 + 3\,CO_2$; Zur Härtung sind natürlich nur kalkhaltige Steine geeignet, z. B. kalkhaltiger Sandstein, Mörtel, Cementwaren. Die Poren der Steine werden, wie aus obiger Formel ersichtlich ist, durch Kieselsäure, Fluorcalcium und Aluminiumhydroxyd ausgefüllt.

Siliciumdioxyd. — SiO_2.

Kieselsäureanhydrid, Kieselerde, Kieselsäure, acidum silicicum.
(Orthokieselsäure, Metakieselsäure und Polykieselsäuren.)

Die Kieselerde ist in der Natur sehr verbreitet und in ungeheuer grosser Menge vorhanden, teils frei, teils in den verschiedensten Verbindungen der Mineralien und Gesteine (siehe auch Kiesel), welche den Hauptbestandteil der Erdrinde ausmachen. Sie kommt in verschiedenen Modifikationen vor. In krystallisiertem Zustande bildet die Kieselerde die mächtigen Quarzlager, Bergkrystalle, Amethyste, Sand*) und Sandsteine, im amorphen Zustande den Opal. Ferner kommt sie in grosser Menge als Kieselgur in der Infusorienerde (Provinz Hannover, Böhmen, Lüneburger Heide, Norwegen, Nordamerika u. s. w.) vor als Überbleibsel zu Grunde gegangener Infusorien, deren Panzer sie bildete (in einem Kubikmillimeter Infusorienerde sind Millionen solcher Panzer); ferner kommt sie vor in den heissen Springquellen auf Island (Geiser) und in den Kieselsintern. Die hauptsächlichsten Silikate und Gemenge von solchen sind die Thone, Granite, der Gneis, Schiefer, Feldspat, Serpentin, Porphyr, Syenit, Basalt u. s. w. Quarzsand (lose Körner) bilden an vielen Stellen die Bedeckung der festen Erdrinde, den Boden des Meeres, der Seen, Flüsse. Durch verschiedene Bindemittel vereinigt, bilden die Sandsteine ganze Gebirge. Im deutlich krystallisierten Zustande bildet die Kieselsäure, gefärbt durch kleine Mengen von Metalloxyden, Edelsteine und Halbedelsteine, z. B. den Amethyst, Rauchtopas, Citrin, Rosenquarz, Jaspis, Karneol, Achat,

*) Sand ist nichts anderes, als locker angesammelte, abgerundete Quarzkörner, welche aus der Verwitterung und Zerstörung quarzreicher älterer Gesteine hervorgegangen sind.

Chrysopras u. s. w. Im farblosen Zustande vollständig durchsichtig krystallisiert, oft in sehr grossen Exemplaren, bildet die Kieselsäure den Bergkrystall. Lichtnelkenbraun gefärbte Bergkrystalle heissen Topase, gelbliche Citrine, violette Amethyste, Bergkrystalle mit eigentümlichem Lichtschimmer und Schichtungen Katzenaugen, mit Glimmerschuppen Avanturin; in Verbindung mit Aluminiumoyxd, Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Zirkoniumoxyd und Beryiliumoxyd, gefärbt durch geringe Mengen Metalloxyde, bildet die Kieselsäure viele Edelsteine, so den Smaragd, den Topas, Chrysoberyll, Hyazinth, Granat, Lasurstein, Labrador u. s. w. Die Kieselsäure kann direkt durch Verbrennung von amorphem Silicium erhalten werden, ferner durch Glühen des Kieselsäurehydrates. Der Quarz ist nahezu reine Kieselsäure, krystallisiert im hexagonalen System und ist im Knallgasgebläse zu einem durchsichtigen Glase schmelzbar. Das Siliciumdioxyd ist im krystallisierten Zustande unlöslich in Säuren (ausgenommen Fluorwasserstoffsäure) und in Alkalien. Beim Schmelzen mit letzteren wird sie jedoch in kieselsaure Alkalien übergeführt, welche wasserlöslich sind (Aufschliessen der Kieselsäure und der Silikate). Mit Metalloxyden verbindet sich das Siliciumdioxyd bezw. die Kieselsäure beim Schmelzen zu technisch wichtigen Verbindungen, wie Gläsern, Porzellan, Glasuren, Email, Schlacken u. s. w. Aus den löslichen Silikaten wird durch Zusatz von stärkeren Säuren, z. B. Salzsäure, Kieselsäure im amorphen Zustande in Form einer Gallerte gefällt als:

Orthokieselsäure, SiO_4H_4.

Frisch gefällt ist die Orthokieselsäure in Wasser und verdünnten Säuren etwas löslich. Aus dieser Lösung kann durch Dialyse eine wässerige Lösung der reinen Kieselsäure (bis zu 15 % Kieselsäuregehalt) erhalten werden. Eine solche Lösung wird unter anderem zur Härtung des Gipses u. s. w. angewandt. Getrocknet liefert dieselbe ein amorphes weisses Pulver von der Formel SO_3H_2 (Metakieselsäure).

Dialyse. Körper, welche im festen Zustande krystallisieren, z. B. Zucker, Chlornatrium u. s. w. (Krystalloïde) gehen leicht durch poröse Scheidewände, z. B. tierische Membranen oder Pergament, während nicht krystallisierbare Körper, z. B. Gummi, Leim u. s. w. (Colloïde) diese Eigenschaft nicht besitzen. Der Dialysator, welchen man benützt, um diese 2 Körperklassen zu trennen, besteht aus einem flachen Gefässe, dessen Boden aus tierischer Blase oder Pergamentpapier besteht. Man giebt in dieses Gefäss die zu dialysierende Flüssigkeit, z. B. Gummi-, Kochsalzlösung, und setzt das Gefäss dann in ein anderes, beträchtliche Mengen Wasser enthaltendes Gefäss, so dass ersteres auf letzterem schwimmt. Nach einiger Zeit ist das Krystalloïd, hier also das Kochsalz durch das Pergamentpapier in das Wasser übergegangen, während im

Dialysator fast reine Gummilösung zurückbleibt. Der Vorgang selbst, bei welchem durch eine poröse Scheidewand Austausch zweier miteinander mischbarer Flüssigkeiten stattfindet, heisst Osmose (Endosmose, Exosmose). Die Osmose spielt im Leben des Pflanzen- und Tierkörpers eine sehr grosse Rolle, indem dadurch der Austausch der Säfte durch die Wandungen der Zellen erfolgt. Derselbe Vorgang geht z. B. vor sich beim Quellen von Früchten, z. B. Bohnen, indem mehr Wasser durch die Zellhaut eindringt und Zellinhalt austritt. Statt des oben beschriebenen Dialysators kann auch ein geschlossener Schlauch aus Pergamentpapier, welcher die zu dialysierende Flüssigkeit enthält, direkt ins Wasser gehängt werden.

Die amorphe Kieselsäure ist leicht löslich in den wässerigen Lösungen der Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien. Die amorphe Kieselsäure kommt in der Natur als Opal vor; ferner kommen Gemenge vor, teils unregelmässig, teils regelmässig miteinander gemischt oder gelagert, sowohl aus amorpher Kieselerde mit krystallisierter (Calcedon, Feuerstein), als auch verschiedenster Arten von krystallierter Kieselsäure, z. B. Achat, die in regelmässigen, sehr dünnen Schichten abwechseln.

Die Kieselsäure bildet durch Zusammenlagerung mehrerer Moleküle Orthokieselsäure und unter dann erfolgendem Wasseraustritte die Polykieselsäuren, z. B. $3\,Si(OH)_4 - 4\,H_2O = H_4Si_3O_8$ oder $3\,Si(OH)_4 - 5\,H_2OH_2 = Si_3O_7$ u. s. w. Die kieselsauren Salze, Silikate genannt, leiten sich zum geringsten Teile von der Orthokieselsäure (z. B. Peridot, Mg_2SiO_4) oder von der Metakieselsäure (Wollastonit, SiO_3Ca) ab, sondern zumeist von den Polykieselsäuren. Die Polykieselsäuren sind nur in ihren Verbindungen, nicht aber im freien Zustande bekannt. Die Polysilikate werden je nach der Anzahl vorhandener Siliciumatome Di-, Tri-, Tetrasilikate u. s. w. genannt. Die unlöslichen Silikate erhält man durch Wechselzersetzung löslicher Alkalisilikate mit löslichen Metallsalzen, z. B. Chromsulfat, gemischt mit einer Lösung von Natriumsilikat, giebt neben Bildung von Natriumsulfat einen Niederschlag von unlöslichem Chromsilikat. Diese Metallsilikate werden zum Färben von Gläsern, Herstellung künstlichen Meerschaums u. s. w. benützt. Die löslichen Silikate geben in konzentrierter Lösung auf Zusatz von Säuren eine Fällung von gallertartiger Kieselsäure. Sind die Lösungen aber verdünnt, so bleibt die ausgeschiedene Kieselsäure in Lösung und wird erst beim Abdampfen der Lösung in die unlösliche Modifikation übergeführt. Auch Chlorammonium fällt Kieselerde. Die Kieselsäure und deren Verbindungen bilden, wenn man sie in Phosphorsalzperle am Platindraht erhitzt, ein Skelett, d. h. die Kieselerde bleibt in der Perle ungelöst, während alle anderen Körper davon gelöst werden (Nachweis der Kieselsäure). Von den Silikaten unterscheidet man in Salzsäure lösliche und in Salzsäure unlösliche Silikate; letztere werden erst beim Schmelzen mit Basen, z. B. Ätzalkalien, Soda, Pottasche (am meisten wird ein Gemisch

aus Kalium- und Natriumkarbonat hierzu angewandt), zersetzt oder aufgeschlossen, d. h. in lösliches, kieselsaures Alkali unter Abscheidung der betreffenden Metalloxyde zersetzt. Die kieselsauren Alkalien werden durch Weingeist, Kochsalzlösung, Boraxlösung und andere Salzlösungen aus der Lösung gefällt. Die krystallisierte Kieselsäure, der Quarz, wird in grosser Menge zur Glasfabrikation, Wasserglasfabrikation, zur Herstellung von Dinas-Steinen oder Quarzziegeln, zur Mörtelbereitung u. s. w. angewandt, ferner zum Schleifen der Steine, zum Mattieren von Glas- und Metallflächen (Sandstrahlgebläse), zur Herstellung von Formen für den Metallguss (Formsand). Die amorphe Kieselsäure, welche sich in grosser Menge als Kieselgur oder Infusorienerde findet, wird hauptsächlich zur Fabrikation von Dynamit, Ultramarin, Wasserglas, Email, Glasuren, zu Polier-, Schleif- und Putzmitteln, als Füllstoff für Papier und Seifen, zu Ziegeln, Steinkitten, als Wärmeschutzmittel, Verpackungsmaterial, zur Herstellung künstlicher Steine, als Schallschutzmittel für Zwischenwandungen, als Träger von Flüssigkeiten, z. B. Brom (zur Desinfektion), Herstellung von Glasuren, besonders für bleihaltige Töpferwaren, wobei eine leichtere Verbindung der Kieselsäure mit dem Blei vor sich geht, als bei Anwendung von Quarzpulver, angewandt (z. B. 500 Kieselgur, 1370 Bleiglätte, 200 Thon). Kieselgur dient ferner als Zusatz zum Thon in der Keramik, zur Ausfütterung von Hohlwandungen in Bäckeröfen, als Klärungsmittel etc. Amorphe Kieselsäure, hergestellt durch Fällen einer Wasserglaslösung mit Schwefelsäure, Auswaschen und Pressen, findet in der Mineralmalerei Verwendung.

Eine Verbindung des Siliciums mit Kohlenstoff, Siliciumkarbid, CSi, enthaltend 70 % Silicium, 30 % Kohlenstoff, wird erhalten durch Einwirkung starker elektrischer Ströme auf ein Gemisch von Kieselsäure und Kohle bei höherer Temperatur im Cowles-Ofen. $SiO_2 + 3\,C = CSi + 2\,CO$. Diese Verbindung, welche sich durch grosse Härte auszeichnet, wird gegenwärtig unter dem Namen Carborund als vorzügliches Schleifmaterial, an Stelle des Smiergels und Diamantpulvers zum Schleifen von Glas, Edelsteinen, künstlichen Zähnen u. s. w. in den Handel gebracht, entweder als Pulver oder in Form von Schleifsteinen, mit ca. 30 % Thon als Bindemittel. Das Siliciumkarbid stellt diamantglänzende, kleine Krystalle dar von blassgrüner Farbe, welche an Härte den besten Naxosschmiergel um viel übertreffen. Härte zwischen Korund und Diamant. Zur Herstellung des Carborund werden 100 kg Koakspulver, 100 kg Quarzsand nnd 25 kg Kochsalz (Flussmittel) mittels Wechselströmen im elektrischen Ofen geschmolzen.

Das Silicium bildet mit Schwefel das Siliciumdisulfid, SiS_2, welches durch Erhitzen von amorphem Silicium mit Schwefel oder durch Leiten von Schwefelkohlenstoff über glühendes Siliciumdioxyd in seidenglänzenden Nadeln gewonnen wird. Aus dem Vorhandensein von dampfförmigem Siliciumdisulfid in grosser Tiefe der Erdrinde erklärt man sich das Vorkommen

natürlicher stark kieselsäurehaltiger Wasser, indem das Siliciumdisulfid durch Wasser zersetzt wird in Orthokieselsäure und Schwefelwasserstoff: $SiS_2 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 2\,H_2S$.

3. Übergangsglieder von den Nichtmetallen zu den Metallen.

Titan, Zirkonium, Thorium.

Diese Elemente stehen in naher Beziehung zur Siliciumgruppe, sind aber ihrem chemischen Verhalten nach am meisten dem Zinn ähnlich; sie gehören zu den seltener und in geringerer Menge vorkommenden Elementen. Ihre Oxyde sind nicht durch Kohlenstoff reduzierbar und werden im elementaren Zustande erhalten durch Behandeln ihrer Chloride, bezw. Fluoride mit Kalium.

Titan. — Ti,

Atomgewicht: Ti = 48,1.

welches 1791 von Klapproth entdeckt wurde, findet sich hauptsächlich als Rutil (Titandioxyd, TiO_2) und als Titaneisen (titansaures Eisenoxydul, TiO_3Fe). Das Titan bildet ein graues, an Aussehen dem Eisen ähnliches Pulver; es bildet die Verbindungen: Titanchlorid, $TiCl_4$, Titandioxyd, TiO_2 und Titansäure, $Ti(OH)_4$. Das Titan ist 4wertig. Das Titan findet Verwendung zur Herstellung von Titanstahl, das natürlich vorkommende Titandioxyd zum Färben von Glasflüssen in der Glasmalerei, zur Herstellung künstlicher Zähne u. s. w. Die salzsaure Lösung der Titansäure wird durch Zink unter Blau- oder Violettfärbung reduziert.

Zirkonium. — Zr,

Atomgewicht: Zr = 90,7.

wurde von Klapproth 1789 entdeckt, findet sich vorzüglich im Zircon, $ZrSiO_4$, welcher besonders in Amerika, Nordkarolina verhältnismässig reich vorkommt. Das Zirkonium ist 4wertig und bildet die Verbindungen Zirkoniumchorid, $ZrCl_4$, Zirkoniumdioxyd, ZrO_2 (Zirkonerde) und die Zirkonsäure, $Zr(OH)_4$. Wegen ihrer Eigenschaft, bei verhältnismässig niederer Temperatur schon durch die Hitze der Leuchtgasflamme weissglühend zu werden, d. h. die zugeführte Wärme in Licht von jeder Brechbarkeit zu verwandeln oder ein kontinuierliches Spektrum zu liefern, dient sie in Verbindung mit anderen Erden (s. auch Thoriumerde, Lanthan, Yttrium, Cerium) zur Herstellung des Auer'schen Gasglühlichtes, auch des sogenannten Zirkonlichtes (s. bei Wasserstoff).

Thorium. — Th.

Atomgewicht: Th = 232,4.

Das Thorium, welches 1828 von Berzelius entdeckt wurde, kommt hauptsächlich vor im Thorit ($ThSiO_4$) und im Monacit, welcher neben dem Thorium noch Cer, Didym und Lanthan enthält und sich besonders in Brasilien in ziemlicher Menge vorfindet. Das Thorium ist 4wertig; es bildet die Verbindungen: Thoriumchlorid, $ThCl_4$, Thoriumdioxyd, ThO_2, und Thoriumhydroxyd, $Th(OH)_4$. Die Thorerde (Thoriumdioxyd) dient zur Herstellung des Auer'schen Gasglühlichtes (s. bei Zirkonium und bei Cerium).

Bor.

Borium. — Boron. — Bo.

Atomgewicht: Bo = 11.

Eigentlich zu den Metalloïden gerechnet, bildet das Bor den Übergang zwischen Metalloïden zu Metallen und steht für sich allein. Einerseits gleicht es dem Kohlenstoff und Silicium, andererseits dem Beryllium und Aluminium. Das Bor, welches anfangs unseres Jahrhunderts, 1808, zum erstenmal aus seiner Verbindung, der Borsäure, abgeschieden wurde, kommt in der Natur nur in seiner Sauerstoffverbindung, der Borsäure und deren Salzen vor, zwar sehr verbreitet, aber in verhältnismässig geringer Menge (ähnlich dem Jod und Brom). Die Borsäure findet sich in den Dämpfen, welche dem Boden vulkanischer Gegenden entströmen (besonders Italien, Toskana, in den sogenannten Fumarolen), ferner in vielen heissen Quellen und Mineralwässern, dann als Sassolin, BoO_3H_3, auf der Insel Volcano. Saures, borsaures Natrium oder Borax findet sich mit Kochsalz (Tinkal) in den Seen von Thibet und Nepal, in San Francisco, Kalifornien u. s. w. Ausserdem kommt die Borsäure in vielen Mineralien, besonders im Boracit mit 62,5 % Borsäure (Magnesiumborat mit Magnesiumchlorid) besonders in Stassfurt und Leopoldshall und im Boronatrocalcit ($Na_2Bo_4O_7$ · $2\,CaBo_4O_7 + 18\,H_2O$), hauptsächlich in Stassfurt und an der Ostküste von Afrika in grossen Mengen vor, ausserdem noch in vielen anderen Mineralien. Das Bor, welches im freien Zustande einerseits dem Kohlenstoff und dem Silicium ähnlich ist, andererseits den Metallen sich anschliesst, wird dargestellt durch Reduktion der Borsäure, bezw. deren Anhydrid, dem Bortrioxyd, Bo_2O_3, indem dieses mit Natrium, Magnesium oder Aluminium unter Luftabschluss geglüht wird. In den ersteren Fällen erhält man das Bor als amorphen Körper (amorphe Modifikation) in Form eines grünlich-braunen Pulvers, welches, an der Luft erhitzt, mit Glanz zu Bortrioxyd

verbrennt und auch durch Salpetersäure zu Borsäure oxydiert wird und sich in Alkalien löst. Specifisches Gewicht 2,45.

Man erhitzt z. B. zur Herstellung des amorphen Bors ein Gemisch aus 10 Teilen geschmolzenem Borax und 5 Teilen Magnesiumpulver unter einer Boraxdecke im hessischen Tiegel im Rössler'schen Gasofen.

Im zweiten Falle, bei der Reduktion des Bortrioxydes mit Aluminium erhält man das Bor in krystallinischem Zustande (krystallinische Modifikation) in Gestalt glänzender, durchsichtiger, sehr harter Krystalle vom specifischen Gewichte 2,63 (ihrer grossen Härte wegen Bordiamanten genannt). In dieser Modifikation, welche kleine Mengen Aluminium und Silicium enthält, gleicht das Bor dem Diamanten. Das krystallisierte Bor verbrennt an der Luft nicht und wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Beide Modifikationen sind unschmelzbar.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Bormagnesium, Bo_2Mg_3, bildet sich ein farbloses Gas, Borwasserstoff, BoH_3, welches beim Passieren einer glühenden Röhre unter Abscheidung von Bor in Form eines braunen Anfluges zersetzt wird. Borwasserstoff brennt mit grüner Flamme und schwärzt Silberlösung.

Das Bor ist dreiwertig. Mit Stickstoff verbindet sich das Bor direkt zu Stickstoffbor, NBo. Mit den Salzbildnern bildet das Bor flüchtige Verbindungen, Borfluorid, $BoFl_3$, Borchlorid, $BoCl_3$, Borfluorwasserstoffsäure, $BoFl_4H$.

Die wichtigste Verbindung des Bor's ist seine Sauerstoffverbindung, das

Bortrioxyd (Borsäureanhydrid), Bo_2O_3, und die Borsäure $Bo(OH)_3$.

Acidum boricum.

Die Borsäure wurde früher fast ausschliesslich aus den in Toskana aus der Erde strömenden Dämpfen gewonnen. Jetzt wird dieselbe in grossen Mengen aus der natürlichen Borsäure (in Pisa und Crosetta) durch Umkrystallisieren, durch Zersetzen des Borax, Boracites (Stassfurt), des Boronatrocalcites mittels Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure hergestellt (besonders in England und Deutschland). Zur Herstellung aus Borax wird die kochende Lösung desselben (1:4) mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, bis Lakmuspapier hellrot gefärbt wird. Beim Erkalten scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus, während das gebildete Chlornatrium in Lösung bleibt. Die Borsäurekrystalle werden dann durch Umkrystallisieren und Ausschleudern rein erhalten. Durch sehr langsame Abkühlung der heissen Lösung (in Gefässen, welche mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind) erhält man die Borsäure in grossblätterigen Krystallen. Die Borsäure bildet farblose, glänzende, fettig anzufühlende, schuppige Krystalle,

welche sich in 25 Teilen Wasser von 15° C. und 3 Teilen kochenden Wassers lösen. Mit Wasserdampf ist die Borsäure flüchtig. In Alkohol ist sie löslich und brennt diese Lösung mit grüner Flamme. Die wässerige Lösung rötet Lakmuspapier schwach und färbt Curcumapapier braunrot, welche Farbe besonders beim Erwärmen hervortritt. Durch Ammoniak oder Ätzalkalien wird diese rote Farbe schwarzviolett. Ebenso verhalten sich borsaure Salze, z. B. Borax, deren Lösung mit Salzsäure übersättigt ist (charakteristische Reaktion für Borsäure). Bei 100° C. verliert die Borsäure 1 Molekül Wasser und geht in Metaborsäure, BoO_2H, über, bei 140° C. verwandelt sich diese unter weiterem Wasseraustritte zwischen 4 Molekülen Metaborsäure in Tetraborsäure, $Bo_4O_7H_2$. Die borsauren Salze sind Salze dieser Tetraborsäure, z. B. Borax, $Bo_4O_7Na_2 + 10\,H_2O$. Bei weiterem Erhitzen geht die Tetraborsäure in Bortrioxyd, Bo_2O_3, über, welches eine glasige, schmelzbare Masse darstellt, sich in Wasser zu Borsäure löst und erst bei starker Glühhitze etwas flüchtig ist. Die Borsäure ist eine schwache Säure, verdrängt aber beim Schmelzen die meisten Säuren aus ihren Verbindungen. In konzentrierter Lösung erzeugt Silberlösung mit Borsäure weisses, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure und Ammoniak lösliches, borsaures Silber. Die Borsäure ist dadurch ausgezeichnet, dass sie mit Metalloxyden leicht schmelzbare und charakteristisch gefärbte Gläser bildet (s. auch bei Borax), deshalb ihre Anwendung in der Glasmalerei, Fabrikation von Fayence und Porzellan als Flussmittel in der Metallurgie, beim Löten und Schweissen, zur Befreiung der Lötstellen von Metalloxyden und Herstellung reiner metallischer Oberflächen u. s. w. Die borsauren Salze heissen Borate. Die Borate der Alkalien sind in Wasser löslich, alle anderen darin unlöslich, löslich aber in Säuren. Alle Borate sind leicht schmelzbar. Die Borsäure dient hauptsächlich zur Fabrikation von Borax (s. d.), in der Porzellan-, Glas- und Emailfabrikation, ferner zum Tränken der Dochte für Wachs-, Stearin- und Paraffinkerzen, indem sie in der Hitze der Flamme zu einer Perle schmilzt und somit die Asche des Dochtes einschliesst und am Herunterfallen hindert; dann als Feuerschutzmittel (Gewebe, Watte u. s. w., mit Borsäurelösung, meist unter Zusatz von Borax und Ammoniumsulfat, getränkt, werden sehr schwer entzündlich und brennen nicht mit Flammen, sondern verkohlen nur); dann zur Fabrikation von Chromgrün, zur Herstellung künstlicher Edelsteine, als Schmelz- und Flussmittel (besonders auch in der Bijouterie, meist ein Gemische von Bortrioxyd mit Natriumphosphat) zu Färbungen des Goldes, zur Erzeugung grüner Flammen. Die Borsäure dient ausserdem infolge ihrer konservierenden und fäulniswidrigen Eigenschaften in der Medizin als Antisepticum zur Behandlung von Wunden u. s. w., in der Technik als Konservierungsmittel. Borsäure vermag jedoch Schimmelbildung nicht zu verhindern. Viele Konservesalze, welche im Handel sind, z. B. zum Einsalzen von Fleisch u. dgl., haben Borsäure und Borax als Hauptbestandteil.

Die Anwendung dieser borsäurehaltigen Konservensalze ist jedoch nicht ratsam, da die Borsäure nicht indifferent gegen den menschlichen Organismus ist. Sie bewirkt z. B. einen erhöhten Eiweisszerfall und beeinträchtigt auch die Ausnützung der Nahrung im Körper. Ebenso ist ein Zusatz von Borsäure und deren Salze zur Milch, Wurst, Bier und Wein unstatthaft.

Die Metalle.

Im Gegensatze zu den Metalloïden zeichnen sich die Metalle schon durch ihr äusseres Ansehen, ihren besonderen Glanz*) (Metallglanz) aus, durch ihr hohes specifisches Gewicht und ihre Dehnbarkeit (Zink, Antimon und Wismuth sind spröde). Die Metalle sind gute Leiter der Wärme und Elektricität. Die Oxyde der Metalle haben basischen Charakter (nur wenige höhere Metalloxyde besitzen Säurecharakter), mit dem Wasserstoff bilden die Metalle nur ausnahmsweise Verbindungen; in letzterem Falle sind sie im Gegensatze zu den gasförmigen Wasserstoffverbindungen der Metalloïde feste Körper (z. B. Palladiumwasserstoff). Die Metallsalze werden durch den elektrischen Strom derart zersetzt, dass das Metall als elektropositives Element am negativen Pol, der Kathode, das Metalloïd als negativer Bestandteil am positiven Pol, der Anode sich abscheidet (Elektrolyse). Die Grenzen zwischen den Metalloïden und Metallen sind jedoch nicht scharf, sondern es finden sich Übergangsglieder (siehe bei Metalloïden).

Die Metalle verbinden sich im allgemeinen leicht mit den Metalloïden und bilden mit denselben gut charakterisierte Verbindungen. Die Metalle vereinigen sich beim Zusammenschmelzen miteinander zu unbestimmten Verbindungen (Legierungen). Mit den Halogenen verbinden sich die Metalle direkt zu salzartigen Verbindungen (Haloïdsalze). Im Verhalten zum Sauerstoff sind sie sehr verschieden. Bei der Einwirkung auf Säuren bilden sie Salze. Quecksilber vermag fast alle Metalle aufzulösen und bildet mit ihnen die Quecksilberlegierungen = Amalgame. Die Amalgame sind meist krystallisationsfähig. Je grösser die chemische Differenz zweier Körper (Metalle und Metalloïde, Basen und Säuren) ist, um so energischer ist im allgemeinen ihr Vereinigungsbestreben und um so verschiedener und beständiger sind die entstandenen Produkte. Wenn man Zink in eine Bleilösung oder Kupferlösung bringt, so scheidet das Zink in dem Masse, als es sich auflöst, eine entsprechende äquivalente

*) Haben die Metalle in feiner Verteilung, z. B. Zinnpulver, Goldpulver, diesen ihren eigentümlichen Glanz verloren, so erhalten sie denselben wieder beim Reiben mit harten Körpern, z. B. Glas, Achat.

Menge Blei oder Kupfer metallisch ab*), für 65 g Zink welche in Lösung gehen, fallen 206,4 Blei oder 63,5 Kupfer aus.

$SO_4Cu + Zn = SO_4Zn + Cu.$

$(NO_3)_2Pb + Zn = (NO_3)_2\ Zn + Pb.$

Die mehr elektropositiven Metalle verdrängen die elektronegativen (weniger basischen Metalle). In folgender Reihe scheidet jedes Metall die ihm vorhergehenden aus.

Au Pt Ag Hg Cu Pb Sn Fe Zn.

Eisen und Zink fällen fast alle Schwer-Metalle aus ihren Lösungen besonders energisch in fein verteilter Form (Eisenpulver, Zinkstaub). Das positivste Metall, Kalium, scheidet alle Metalle aus (Gewinnung vieler Metalle) z. B. Al. Es gilt auch hierfür der thermochemische Satz (Seite 19), dass ein Metall ein anderes aus seinen Verbindungen verdrängt, wenn die Bildungswärme der entstehenden Verbindung grösser ist, als die der gegebenen. (Siehe auch bei den Schwer-Metallen.) Die Metalle teilt man nach ihrem specifischen Gewichte ein in Leicht-Metalle und Schwer-Metalle. Diese beiden grossen Abteilungen zerfallen wieder in verschiedene Gruppen.

A. Leicht-Metalle.

Kalium, Rubidium, Caesium.
Natrium, Lithium, Ammonium.
Calcium, Baryum, Strontium.
Magnesium, Beryllium.
Aluminium, (Scandium, Lanthan, Cer, Ytterbium, Didym, Samarium, Holmium, Thulium).

Unter die Leicht-Metalle werden diejenigen Metalle gerechnet, deren spezifisches Gewicht unter 5 liegt. Ihrem chemischen Charakter nach besitzen sie eine grössere chemische Energie sind angriffsfähiger als die Schwer-Metalle, bilden festere Verbindungen, besitzen stark basische Eigenschaften und geben meist lösliche Verbindungen.

1. Gruppe der Alkali-Metalle.

Lithium, Natrium, Kalium, Rubidiium, Caesium.

Die Alkali-Metalle bilden eine Gruppe sehr ähnlicher Leichtmetalle, in denen der metallisch basische Charakter am entschiedensten ausgebildet ist. Sie stehen in ähnlichen Beziehungen wie die Elemente der Halogengruppe und bilden den direkten Gegensatz zu dieser. Die Alkali-Metalle oxydieren sich leicht an der Luft, können daher nur unter sauerstofffreien Flüssig-

*) Früher wurde dies für eine Metallverwandlung gehalten.

keiten aufbewahrt werden (Petroleum, Parffinöl), zersetzen das Wasser lebhaft unter Bildung stark basischer, wasserlöslicher Hydroxyde, der sog. Ätzalkalien. Durch Glühen werden letztere nicht zersetzt.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Atomgewicht	7,0	23	39	85	132
Spec. Gewicht	0,59	0,97	0,86	1,52	1,85
Schmelztemperatur	180°	95,6	62,5	38,5	26,5

Ähnliche Beziehungen finden sich dann weiters zwischen Kalium, Rubidium und Caesium einerseits, dem Lithium und Natrium andererseits. Ihre Verbindungen sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser löslich. Diese Metalle sind einwertig.

Kalium.

Atomgewicht: K = 39.

Das Kalium, welches 1807 von Davy durch Elektrolyse des Chlornatriums zuerst dargestellt wurde, kommt in der Natur in sehr grosser Menge, nicht frei, sondern in Verbindungen, hauptsächlich mit Chlor als Chlorkalium (Sylvin), besonders in den Stassfurter Kalisalzlagern, bei Magdeburg, auch in Sachsen und Galizien (verdunstetes Meerwasser), ausserdem sehr verbreitet in verschiedenen Mineralien, besonders mit Sauerstoff und Silicium verbunden, z. B. im Feldspat, Glimmerschiefer u. s. w. vor. Ferner finden wir es neben dem Sylvin als Carnallit (Magnesium-Kaliumchlorid) in den genannten Salzlagern. Das Kalium ist für Pflanzen und Tiere ein unentbehrlicher Körper.

Durch die teils unter dem mechanischen, teils chemischen Einflusse (Kälte, Wärme, Wasser, Kohlensäure u. s. w.) vor sich gehende Verwitterung der Gebirge und Kali enthaltenden Gesteine kommt das Kalium in den Ackerboden, von dem es die Pflanzen aufnehmen. In den Pflanzen, besonders den Samen, finden wir das Kalium hauptsächlich in Form phosphorsaurenundpflanzensauren Kalis (z. B. weinsteinsaures Kalium in den Trauben u. s. w.). Durch die Pflanzen gelangt das Kalium in den Tierkörper und bildet z. B. als phosphorsaures Kalium einen wichtigen Bestandteil des Fleischsaftes und der menschlichen Nahrung. Beim Zerfalle des Tierkörpers werden die Mineralbestandteile der Erde wieder zurückgegeben, von wo aus sie von den Pflanzen, bezw. deren, eine sehr grosse Oberfläche bildenden Wurzelfasern unter Einwirkung von Wasser, Kohlensäure und der von den Wurzeln ausgeschiedenen Säuren aufgenommen werden. Ein Mensch von 70 kg Gewicht enthält ca. 80 g Kalium, was für die Bewohner der Erde, zu 1438 Millionen, ca. 115,000,000 kg Kalium ausmacht. In der täglichen Nahrung nehmen wir ca. 3 g Kalium in Form der verschiedensten Kalisalze zu uns. Da durch die Pflanzen dem Ackerboden (nebst anderen Mineralbestandteilen) Kalium entzogen wird, so ist demselben, damit er fruchtbar bleibe, ein Ersatz dieser Stoffe notwendig (Düngung und künstlicher Dünger). So entzieht z. B. eine einzige Kartoffelernte jedem Hektar Boden ca. 100 Kilo Kali, eine Rübenernte ca. 166 Kilo. Bei der Verbrennung unserer Landpflanzen (z. B. Hölzer) gehen die pflanzensauren Salze in kohlensaures Kali über, als welches sich das Kalium in der Asche vorfindet.

Die Aschen der Landpflanzen waren früher die Quelle zur Herstellung der so nützlichen Kalisalze, so die Holzasche, die Asche der Schlempe, der Rübenmelasse, auch die Asche von Schafwollschweiss. Heute sind die wichtigsten Kaliquellen die Kalisalze der Stassfurter Abraumsalze (z. B. Carnallit, $ClKMgCl_2 + 6H_2O$, Sylvin, KCl, Schönit, $K_2SO_4MgSO_4 + 6H_2O$, Kainit, K_2SO_4 $MgSO_4$, auf denen sich die grosse Kali-Industrie aufbaut, welche hauptsächlich ihren Sitz in Deutschland hat.*) Unter den Mineralsalzen bilden die Kalisalze den wichtigsten Bestandteil der Pflanzen und Tiere.

Während kleine Kalisalzmengen für die Lebensfunktionen notwendig sind und Nervenreize bedingen, welche zu allen Vorgängen im Körper den Anstoss bilden, wirken grössere Kalimengen giftig.

Das metallische Kalium wird durch Weissglühen eines Gemenges von wasserfreiem kohlensaurem Kalium oder Ätzkalium mit Kohle oder Eisencarbid, Fe C_2, in eisernen Retorten gewonnen, wobei dann das reduzierte Kalium in Dampfform destilliert und in Vorlagen unter Petroleum aufgefangen wird. $K_2CO_3 + C_2 = 3CO + K_2$. Das Kalium wird jetzt auch elektrolytisch durch Zersetzen geschmolzenen Kaliumchlorids oder Kaliumhydroxydes mittels des elektrischen Stromes gewonnen. Wird ein elektrischer Strom durch schmelzendes Kaliumhydroxyd geführt, so sammelt sich am positiven Pole ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, am negativen Pole metallisches Kalium. Das Kalium-Metall stellt im frischen Zustande ein silberweisses, wachsweiches Metall dar, welches in Octaedern krystallisiert, erhalten werden kann. Specifisches Gewicht 0,86. Bei 0° C. ist es spröde, bei 62,5° C. schmilzt es, bei 720° C. siedet es. An der Luft verliert es durch Oxydation sofort seinen Metallglanz und überzieht sich mit einer grauen Kruste. Deshalb wird es unter einem sauerstofffreien Körper, Petroleum oder Paraffinöl, aufbewahrt. Das Kalium verbrennt an der Luft oder im Sauerstoff mit violetter Flamme, charakteristisch für Kalium; auch geben Kaliumverbindungen beim Glühen in einer Flamme violette Färbung. Kalium zersetzt das Wasser sofort unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Freiwerden von Wasserstoff (s. bei Wasserstoff). Es hat eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und anderen Elementen. Es ist daher ein sehr wichtiges Reduktionsmittel und dient zur Darstellung anderer Metalle, indem es deren Oxyden den Sauersoff entzieht.

Kaliumwasserstoff, K_2H.

Leitet man über auf 300—400° erhitztes Kalium Wasserstoff, so erhält man das Wasserstoffkalium in Form einer silberglänzenden spröden Verbindung, welche sich an der Luft entzündet. In höherer Temperatur zerfällt es in Kalium und Wasserstoff.

*) Die Bildung der Stassfurter Salzlager, welche nach einer Berechnung 15000 Jahre erforderte, erklärt man sich durch die Verdunstung des Meerwassers in abgetrennten Buchten.

Kaliumsuboxyd, K_4O,

entsteht durch Oxydation der Kaliumdämpfe, besitzt eine dunkel-violette Farbe und ist sehr unbeständig.

Kaliumoxyd, K_2O.

In trockener Luft verbindet sich das Kalium mit Sauerstoff zu Kaliumoxyd, einer weissen Masse, welche sich mit Wasser unter starker Erwärmung zu Kaliumhydroxyd verbindet. $K_2O + H_2O = 2\,KOH$.

Kaliumsuperoxyd, K_2O_2,

entsteht neben Kaliumoxyd beim Verbrennen des Kaliums in trockenem Sauerstoff oder Luft. Es bildet eine gelbliche Masse (näheres s. bei Natriumsuperoxyd).

Kaliumhydroxyd,

Kalihydrat, Ätzkali, Kali causticum, Kali hydricum.

Molekulargewicht: $KOH = 56$.

Wenn man Kalium-Metall in Wasser einträgt, so erhält man eine Lösung von Kaliumhydroxyd, $K + H_2O = KOH + H$, welche beim Eindampfen eine stark alkalische, weisse, krystallinische Masse, ziemlich leicht schmelzbar und zerfliesslich, abgiebt. Gewöhnlich wird das Kaliumhydroxyd dargestellt, indem man einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kalium mittels Kalkmilch in der Siedehitze die Kohlensäure entzieht. $CO_3K_2 + Ca(OH)_2 = 2\,KOH + CaCO_3$. (Nur in verdünnter Lösung entzieht der Kalk dem Kaliumkarbonat die Kohlensäure, 1 Teil Kaliumkarbonat, 12 Teile Wasser, 1 Teil Ätzkalk; in konzentrierter Lösung geht der umgekehrte Prozess vor sich.) Diese Lösung wird gekocht, bis eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Salzsäure keine Kohlensäure mehr entwickelt (vollendete Reaktion, d. h. vollständige Überführung des Kaliumkarbonates in Kaliumhydroxyd). Die durch Absetzen geklärte Lösung wird schnell (zur Vermeidung der Kohlensäureaufnahme aus der Luft) bis zu einem specifischen Gewicht von 1,25 in eisernen Gefässen eingedampft. Es scheiden sich dann die verunreinigenden Salze (Chlorkalium, Kaliumkarbonat) aus, und die klare Lauge wird dann bei technischem Produkt in eisernen Pfannen, bei reinem Produkt in silbernen Kesseln weiter eingedampft, bis die Lösung ein specifisches Gewicht von 1,33 mit 33—34 % KOH zeigt (Kalilauge, Liqu. Kali caustici), oder zur Trokene gebracht, geschmolzen und in Stückform oder in Stangenform gebracht: Ätzkali, Kalihydrat. Das so erhaltene Kalihydrat ist nicht ganz rein, sondern enthält immer noch, wenn auch geringe Mengen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium, Kieselerde u. s. w. Um es ganz rein zu erhalten, wird es in Alkohol, welcher nur das Ätzkali, nicht aber die begleitenden Salze löst, aufgelöst, und durch Abdampfen das reine Ätzkali gewonnen (Kali causticum alcohole depuratum). Reines Ätzkali erhält man auch durch Zersetzen von Kaliumsulfat mit Barymhydroxyd. Das Ätzkali ist in Wasser und Alkohol unter

grosser Wärmeentwickelung löslich. Diese Lösung des reinen Produktes darf mit Säuren keine Kohlensäure entwickeln. Mit Salzsäure übersättigt, darf Chlorbaryum (Abwesenheit von schwefelsauren Salzen), mit Salpetersäure übersättigt, darf Silbernitrat (Abwesenheit von Chloriden) keine Veränderung, Trübung oder Niederschlag bewirken. Ätzkali zieht an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure an.

Es dient daher zum Trocknen von Gasen, zur Absorption von Kohlensäure. Kaliumhydroxyd und dessen Lösungen müssen deshalb stets in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie sonst allmählich in kohlensaures Salz übergehen. Glasstöpsel eignen sich weniger zum Verschlusse, da dieselben fest in das Glas einwachsen. Man kann solche nur benützen, wenn sie mit Vaselin eingefettet sind; besser nimmt man mit Paraffin getränkte Korkstöpsel und taucht dann den Flaschenhals in geschmolzenes Paraffin.

Ätzkali ist eine der stärksten Basen und wirkt ätzend auf die menschliche Haut (lapis causticus), zerstört tierische, pflanzliche, organische Gewebe. Ätzkalilösungen können daher nicht durch Papier filtriert werden (Glaswolle, Asbest u. dgl.). Tierische Faser z. B. Wolle, wird schnell gelöst, vegetabilische Fasern widerstehen länger (Unterscheidung von tierischen und vegetabilischen Fasern, z. B. Wolle und Baumwolle). Fette werden durch Kaliumhydroxyd verseift, d. h. unter Abscheidung von Glycerin in fettsaures Kalium verwandelt (Seifen).

Hauptanwendung findet das Ätzkali ausser in der Chemie zur Herstellung von Oxalsäure, bei der Seifenfabrikation, zum Entfetten der Metalle, Reinigen des Aluminiums, zur Herstellung von Holzstoff, zur Füllung galvanischer Batterien (Kupferoxydelemente), zur Entfernung alter Ölfarben- und Lackanstriche, in der Medizin als Ätzmittel, in der Theerfarbenfabrikation u. s. w.

Das Kaliumhydroxyd löst unter Wasserstoffentwicklung mehrere Metalle, z. B. Zink und Aluminium, auf und bildet damit salzartige Verbindungen, z. B. Kaliumaluminat, K_3O_3Al, Kaliumzinkat. Als stärkste Base verdrängt das Kalium alle anderen Metalloxyde aus ihren Lösungen, dient daher zur Darstellung anderer Metalloxyde, bezw. Metallhydroxyde, z. B. Kupferhydroxyd u. s. w. Das Kaliumhydroxyd verbindet sich wie alle anderen basischen Körper mit Säuren unter Abspaltung von Wasser zu Salzen. Es bildet hierbei der Wasserstoff der Säuren mit den Hydroxylgruppen der Basen Wasser, während das Kalium bezw. andere Metalle an Stelle des Wasserstoffes an den Säurereste treten, z. B. $KOH + HCl = KCl + H_2O$; $KOH + NO_2OH = NO_3K + H_2O$; $2KOH + SO_2(OH)_2 = SO_4K_2 + H_2O$. Ebenso können sich diese Salze bilden durch Einwirkung der Metalle auf die Säuren, ebenso durch Verbindung der Metalloxyde mit den Säureanhydriden. Bei diesen Salzen bildet ein Sauerstoffatom das Bindeglied zwischen Metall und Säurerest, z. B. $NO_2 . O . K$. Ein Salz ist demnach eine Säure, in der der Hydroxylwasserstoff durch ein Metall ersetzt ist. Hat eine Säure nur ein Wasserstoffatom, so bildet sie nur eine Reihe von Salzen, hat sie 2 oder mehr Wasserstoffatome, welche durch Metalle vertretbar sind, so entsteht durch Vertretung von einem Atom Wasserstoff durch Metalle das saure

oder primäre, durch Vertretung von 2 Atomen Wasserstoff das sekundäre, durch Vertretung von 3 Atomen das tertiäre Salz. Ebensogut kann man aber ein Salz auch auffassen als eine Base, in welcher der Hydroxylwasserstoff durch ein Säureradikal ersetzt ist. Wird von mehreren Hydroxylwasserstoffen einer Base nur ein Wasserstoffatom durch Säureradikal ersetzt, so erhält man die basischen Salze, z. B. $Zn^{OH}_{OH} + HCl = Zn^{OH}_{Cl} + H_2O$, basisches Zinkchlorid oder Zinkoxychlorid; $Zn^{OH}_{Cl} + HCl = Zn^{Cl}_{Cl} + H_2O$, neutrales Zinkchlorid. Die Kaliumsalze entstehen bei der Sättigung der entsprechenden Säuren mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat oder umgekehrt bis zur neutralen Reaktion, Eindampfen der Lösung zur Krystallisation oder Trockene. Während man das Kaliummetall mit Kalium bezeichnet, heisst man das Kaliumoxyd Kali. Die Kaliumsalze, z. B. das zwischen Schwefelsäure und Kali entstehende Salz nennt man schwefelsaures Kalium oder Kaliumsulfat, weil wir annehmen, dass das Kalium an Stelle des Wasserstoffes der Schwefelsäure, des Hydriumsulfates, getreten ist.

Früher nahm man an, dass bei Salzen sich die Basen, hier also das Kali mit dem Säurerest verbinde, und nannte das schwefelsaure Kalium: schwefelsaures Kali nach der Formel: $K_2O\,SO_3$ (dualistische Theorie). Ebenso war die Nomenclatur bei vielen anderen Salzen z. B. früher schwefelsaures Zinkoxyd, heute schwefelsaures Zink, früher salpetersaures Kupferoxyd, heute salpetersaures Kupfer u. s. w.

Kaliumchlorid,

Chlorkalium, Kalium chloratum.

Molekulargewicht: $KCl = 74{,}5$.

Das Kaliumchlorid findet sich in kleinerer Menge im Meer-, Mineral- und Quellwasser, in der Asche der See- und besonders Landpflanzen in grosser Menge in den Stassfurter Abraumsalzen, hauptsächlich als Sylvin, KCl (s. unter Kalium), und als Carnallit, $KCl + MgCl_2 + 6H_2O$. Letzterer ist das Hauptmaterial, aus dem durch einen Lösungs- und fraktionierten Krystallisationsprozess das Chlorkalium gewonnen wird. Künstlich stellt man das Chlorkalium her durch Sättigen von Salzsäure mit Kaliumkarbonat, Abdampfen der neutralisierten Lösung zur Krystallisation. Es bildet farblose Krystalle (Würfel), specifisches Gewicht 1,84. In hoher Temperatur (766° C.) schmilzt es und verflüchtigt sich allmählich. In Wasser ist es leicht löslich. 100 Teile Wasser lösen bei 0° C. 30, bei 100° C. 59 Teile Chlorkalium; in Alkohol ist es unlöslich.

Es ist der Ausgangspunkt zur Darstellung von kohlensaurem Kalium (Pottasche), des chlorsauren Kali's u. s. w. Ferner dient es zu Kältemischungen und in grösster Menge als roher Sylvin, allein oder gemischt mit anderen Salzen als Düngemittel. Ohne die Kalidüngung, wozu die unermesslichen Kalilager in Stassfurt eine unschätzbare Quelle abgeben, wäre ein Jahrzehnte langer Bau der Zuckerrübe und damit unsere hoch entwickelte Zuckerindustrie nicht möglich gewesen. Das

Chlorkalium ist ein Begleiter des Chlornatriums im tierischen Körper, findet sich im Blute, den Muskeln, im Harn, in der Milch, im Fleisch, und in letzteren Produkten überwiegen die Kaliumsalze die Natriumsalze.

Kaliumbromid,

Bromkalium, Kalium bromatum.

Molekulargewicht: $KBr = 119$.

Das Kaliumbromid findet sich im Meerwasser und in Mineralquellen und wird dargestellt durch Einwirkung von Brom auf Kalilauge, wobei neben Bromkalium auch bromsaures Kalium entsteht. Zur Umwandlung des letzteren in Bromkalium wird die Lösung eingedampft und das Salzgemisch mit Kohle geglüht. Das geglühte Salz wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Krystallisation eingedamft. $6KOH + 3Br_2 = 5KBr + BrO_3K + 3H_2O$. — $BrO_3K + 3C = KBr + 3CO$. Auch wird das Bromkalium hergestellt durch Zersetzung von Eisenbromür mit Kaliumkarbonat oder durch Sättigen von Bromwasserstoffsäure mit Kaliumkarbonat. Es bildet glänzende, würfelförmige Krystalle, leicht in Wasser, kaum in Alkohol löslich; specifisches Gewicht 2,4. Anwendung in der Medizin und Photographie.

Kaliumjodid,

Jodkalium, Kalium jodatum.

Molekulargewicht: $KJ = 166$.

Dasselbe findet sich im Seewasser, in vielen Mineralquellen, in Salzsoolen und der Asche der Seepflanzen und Seetiere. Es wird ganz analog dem Bromkalium dargestellt. Grosse würfelförmige Krystalle, leicht in Wasser (0,7 : 1), auch in Weingeist (40 : 100) löslich. Eine Lösung von Jodkalium löst Jod in reichlicher Menge auf unter Bildung von KJ_3. Mit vielen Metalljodiden bildet Jodkalium lösliche Doppelsalze. Angewendet wird es hauptsächlich in der Chemie, Medizin und Photographie. Es ist giftig.

Fluorkalium,

Kaliumfluorid, Kalium fluoratum, KFl,

wird erhalten durch Sättigen von Fluorwasserstoffsäure mit Kaliumkarbonat; krystallisiert in Würfelform, leicht löslich in Wasser, welche Lösung Glas angreift. Mit Fluorwasserstoffsäure bildet es ein saures Salz, das Fluorwasserstoff-Fluorkalium, HFlKFl (s. auch Fluornatrium). Hauptsächliche Anwendung zum Glasätzen.

Kaliumcyanid,

Cyankalium, Kalium cyanatum, KCN.

Molekulargewicht: $KCN = 65$.

Reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Cyanwasserstoffsäure in eine Lösung von Kalihydrat und Fällen der

wässerigen Lösung mit Weingeist. Im grossen wird zur Bereitung des Cyankaliums entwässertes Ferrocyankalium zum Schmelzen erhitzt, wobei es nach folgender Gleichung in Cyankalium, Eisen, Stickstoff und Kohlenstoff zerfällt: $FeCy_6Ka_4 = 4\,KaCy + Fe + 2\,C + N_2$. Das geschmolzene Cyankalium wird abgegossen. Um den hierbei statthabenden Verlust an Cyan zu vermeiden, kann man Pottasche zufügen, erhält dann aber ein, cyansaures Kalium enthaltendes Produkt, welches allerdings für manche Zwecke nicht schädlich ist. Sehr giftig.*)

Nach der Liebig'schen Methode werden 8 Teile wasserfreies Ferrocyankalium mit 3 Teilen Pottasche in einem eisernen Tiegel geschmolzen. Nach beendeter Gasentwicklung kommt die Masse in ruhigen Fluss, das fein verteilte Eisen setzt sich zu Boden. Aus 10 Teilen gelben Blutlaugensalzes erhält man ein Gemenge von 8,8 Cyankalium und 2,2 cyansaurem Kali: $FeCy_6K_4 + K_2CO_3 = 5\,KCN + KCNO + CO_2 + Fe$. Durch Zusatz von Kohle während des Glühens kann ein Teil des Cyanats zu Cyanid reduziert werden. Bei der Fabrikation im Grossen wird vielfach die Pottasche durch Soda ersetzt; man erhält dann eine leicht schmelzbarere Masse, und als Endprodukt ein Gemisch aus Cyankalium und Cyannatrium. Es ist dies in vielfacher Beziehung zu berücksichtigen, weil bei einer einfachen Bestimmung des Cyangehaltes und Umrechnung auf Cyankalium bei einem erheblichen Gehalte an Cyannatrium sehr leicht ein Handelscyankalium mit 15 % Verunreinigungen als 100 % Cyankalium begutachtet werden kann. Die Anwesenheit erheblicher Mengen von Cyannatrium ist übrigens bei manchen technischen Verwendungen nicht belanglos, so z. B. bildet sich bei der Herstellung von galvanischen Bädern, z. B. Goldbädern aus Gold als Anode im Cyankalium-Cyannatriumbade mit Hilfe des galvanischen Stromes nicht allein das leicht lösliche Kalium-Aurocyanid, sondern auch das sehr schwer lösliche Natrium-Aurocyanid; letzteres scheidet sich sofort nach seiner Entstehung an der Anode ab; es gelingt dann nicht, ein brauchbares Goldbad herzustellen.

Das reine Cyankalium bildet farblose, zerfliessliche, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche krystallinische Massen (krystallisiert in Würfelform), welche im Handel auch in Würfel-, Stangen- und Pulverform vorkommen. Das Cyankalium ist sehr leicht zersetzlich. Die wässerige Lösung fällt fast alle Metallsalze; die Niederschläge lösen sich im Überschuss von CNKa auf, unter Bildung von Doppelcyaniden (s. bei Cyanwasserstoffsäure). Die Lösung des Cyankaliums zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniak und ameisensaures Kalium, $KCN + 2\,H_2O = NH_3 + CHKO_2$.

Im Handel existieren verschiedene Sorten „Cyankalium" von verschiedenen Reinheitsgraden und dementsprechenden Wert- und Preislagen. So hat man ein 30 %, 60 %, 80 % etc. Cyankalium, also Produkte, welche nur 30 %, 60 % reines Cyankalium, daneben 70 und 40 % z. B. fremde Salze, wie cyansaures Kali, kohlensaures Kali etc. enthalten. Diese Salze sind aber für den Metalltechniker, wenn dieselben z. B. ins Silberbad kommen nicht nur wertlos, sondern sogar sehr schädlich. Alle diese Produkte, welche zumeist sehr billig sind, kommen für den rationell arbeitenden Metalltechniker nicht in Betracht; man soll sich ausschliess-

*) Über die Giftwirkung des Cyankaliums siehe bei Cyanwasserstoff. Gegenmittel: künstliche Atmung, Magenspühlung mit Kaliumpermanganatlösung 0,3 %, Kobaltnitratlösung (0,5—1,0 %) 10—30 cc innerlich und subcutan u. s. w.

lich des chemisch reinen 97 - 98 % Cyankaliums bedienen; man arbeitet dabei am besten und sogar am billigsten, denn während 1 Kilo reinstes Cyankalium 5 Mk. kostet, kommt das Kilo reines Cyankalium bei Anwendung von z. B. 60 % Produkt (von dem das Kilo allerdings nur 3.60 Mk. kostet) doch 5.97 Mk., da man ja davon um 1 Kilo reines Cyankalium zu haben, 1,66 Kilo braucht, ausserdem 0,66 Kilo fremde Salze ins Bad bringt. Die Güte des Cyankaliums kann man schon bis zu einem gewissen Grade durch das äussere Ansehen desselben erkennen. Während die billigen minderwertigen Sorten (bis zu 90 % Cyankalium) milchweisse undurchsichtige Stücke oder Stängelchen darstellen, erscheint das chemisch reine, hochprozentige Cyankalium in durchscheinenden, deutlich krystallinischen Massen. Stets ist zu beachten, dass das Cyankalium ein sehr unbeständiges Salz ist, welches sich schon an der Luft, ja selbst in verschlossenen Gefässen langsam zersetzt in kohlensaures Kali, ameisensaures Kali und Ammoniak. Ein frisches, unzersetztes Produkt muss vollkommen trocken aussehen und darf nicht nach Ammoniak riechen. Ein feuchtes Cyankalium soll man nicht kaufen, überhaupt thut der Metalltechniker gut, nie mehr von diesem Produkt zu kaufen, als er eben gerade braucht. Sollte er etwas Vorrat haben, so ist dieser in gut verschlossenen Gefässen an einem trockenen Orte aufzubewahren.

Das Cyankalium ist sowohl in trockenem Zustande, schneller aber in Lösung einer fortwährenden Zersetzung und Veränderung unterworfen. Dieses Verhalten ist besonders bei galvanischen Bädern von Wichtigkeit, indem dadurch nicht nur die Menge des wirksamen Cyankaliums sich mindert, sondern im Bade sich auch die störenden Zersetzungsprodukte anhäufen.*) Die Zersetzungsvorgänge des Cyankaliums sind folgende: 1) Das Cyankalium wird fortwährend durch die Kohlensäure der Luft in Kaliumkarbonat und Blausäure zersetzt. $2\,KCN + H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + 2\,CNH$. 2) Das Cyankalium zersetzt sich nach und nach unter Wasseraufnahme in Ammoniak und ameisensaures Kali. $KCN + H_2O = KCHO_2 + NH_3$. 3) Durch den galvanischen Strom wird eine Cyankaliumlösung in Ätzkali, freies Cyan und Wasserstoffgas zersetzt. Das Cyan liefert ferner gelb bis braun gefärbte Polymerisationsprodukte, Paracyan u. s. w.*) Anwendung besonders in der Galvanotechnik, zur Versilberung, Vergoldung, Vermessingen, Verkupferung, zu metallurgischen Proben, als Reduktionsmittel, in der Photographie als Silbergerätreinigungsmittel, zur Goldextraktion u. s. w. Das Cyankalium nimmt sehr leicht Sauerstoff auf unter Bildung von cyansaurem Kalium. $KCN + O = KCNO$. Es ist daher ein kräftiges Reduktionsmittel. Mit Metalloxyden erhitzt, entsteht regulinisches Metall und cyansaures Kali. Mit Schwefel oder Schwefelmetallen erhitzt, entsteht Rhodan.

Die Wertbestimmung des Cyankaliums geschieht am besten durch Tirieren mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

*) Siehe das Werk: die galvanischen Metallüberzüge von H. Steinach und G. Buchner, S. Fischer, Berlin.

Kaliumrhodanid,

Rhodankalium, Kalium rhodanatum oder sulfocyanatum. Thiocyansaures Kalium. CNSK.

Wird erhalten, wenn man 32 Teile Schwefel mit 17 Teilen trockenem Kaliumkarbonat schmilzt und 46 Teile entwässertes Blutlaugensalz zufügt und bis zur vollständigen Zersetzung des letzteren erhitzt. Die Schmelze wird mit Alkohol ausgezogen. Lange, farblose, leicht zerfliessliche Prismen. Die Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen blutrotes Eisenrhodanid (empfindliches Reagens auf Eisenoxydsalze). Anwendung in der Chemie, Photographie u. s. w.

Kaliumsiliciumfluorid,

Kieselfluorkalium, Kalium silicio-fluoratum, $SiFl_6K_2$.

Kieselfluorwasserstoffsäure scheidet aus Kalisalzen in Wasser sehr schwerlösliches Kieselfluorkalium in Gestalt eines weissen Pulvers aus (Reagens auf lösliche Kalisalze).

Kaliumchlorat,

Chlorsaures Kalium, Kalium chloricum.

Molekulargewicht: $KClO_3 = 123$.

Beim Einleiten von Chlor in konzentrierte, heisse Kaliumhydroxydlösung bildet sich neben Kaliumchlorid, chlorsaures Kalium. Letzteres ist schwerer löslich als das Chlorid, kann durch Umkrystallisieren von letzterem getrennt und so gereinigt werden. Im grossen wird das Kaliumchlorat dargestellt durch Einleiten von Chlor (welches mittels der bei der Sodafabrikation als Nebenprodukt erhaltenen Salzsäure und Braunstein hergestellt wird) in eine mit Kalkhydrat versetzte Lösung von Kaliumchlorid, wobei sich zuerst Calciumchlorat bildet, das sich dann mit dem Kaliumchlorid umsetzt, in Kaliumchlorat und Calciumchlorid. Neuerdings wird das chlorsaure Kalium auch elektrolytisch dargestellt, $6\,KCl + 3\,H_2O = KClO_3 + 5\,KCl + 6\,H$. Das chlorsaure Kalium bildet krystallinische Blättchen (monoclin) oder ein weisses Pulver. In kaltem Wasser ist es schwer (6:100), in heissem Wasser leicht löslich. Es schmilzt bei 360° C., giebt dann Sauerstoff ab (s. bei Sauerstoff), bildet Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat, welches dann unter Abgabe allen Sauerstoffes auch in Kaliumchlorid übergeht. Beim Erhitzen zerfallen alle Chlorate unter Sauerstoffentwicklung in Chloride. Infolge seines hohen Sauerstoffgehaltes, den es verhältnismässig leicht abgiebt, ist das Kaliumchlorat ein kräftiges Oxydationsmittel. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor. $KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H_2O + 6\,Cl$. Eine wässerige Lösung des Salzes, heiss mit Salzsäure versetzt, dient infolge des frei werdenden Chlors als Kupferätzmittel.

(30 Teile Kaliumchlorat, gelöst in 300 Teilen kochenden Wassers, gemischt mit 300 g Wasser und 300 g Salzsäure.)*)

*) Ausserdem dient diese Lösung zum Ätzen von Kupferlegierungen, Nickel, Kobalt, Zinn und anderen Legierungen mit oder ohne Zusatz von Eisenchlorid.

Für sich allein kann das Kaliumchlorat gestossen und gepulvert werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Dagegen giebt es in seiner Mischung mit sauerstoffaufnahmefähigen Körpern beim Reiben oder Stossen leicht mit grosser Energie Sauerstoff ab. Es ist daher zu beachten, dass chlorsaures Kalium niemals mit brennbaren oder oxydablen Körpern (z. B. Schwefel, Schwefelmetalle, Kohle) zusammengerieben werden darf. Solche Mischungen, welche in der Feuerwerkerei vielfache Anwendung finden, dürfen nur leicht mit dem Holzspan u. dgl. gemischt, niemals aber zusammengerieben werden. Feuerwerkskörper, welche chlorsaures Kali enthalten, sollen nie vorrätig aufbewahrt werden.*) Infolge der leichten Abgabe von Sauerstoff findet das chlorsaure Kali eine ausgedehnte Verwendung als Oxydationsmittel bei der Herstellung von schwedischen Zündhölzern, Feuerwerkskörpern, bengalischen Flammen u. s. w.

Z. B. rotes bengalisches Feuer: 280 Teile salpetersaures Strontium, 70 Teile Schwefel, 15 Teile Lycopodium, 27 Teile Kaliumchlorat; sogenanntes weisses Schiesspulver besteht aus 49 Teilen Kaliumchlorat, 28 Teilen gelben Blutlaugensalz und 22 Teilen Rohrzucker; grünes bengalisches Feuer: 240 Teile salpetersaures Baryum, 48 Teile Schwefel, 12 Teile Lycopodium, 96 Teile Kaliumchlorat. Mit einem Gemenge von chlorsaurem Kalium, Schwefel und Gummi überzogene Holzstäbchen entzünden sich beim Eintauchen in Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure imprägniertem Asbest (alte Zündhölzer).

Das chlorsaure Kalium findet ferner als Oxydationsmittel zur Herstellung chemischer Präparate, z. B. Kaliumpermanganat, beim Zeugdruck (Anilinschwarz), in der Medizin als Desinfektionsmittel infolge seiner langsam oxydierenden Wirkung ausgedehnte Verwendung. Das chlorsaure Kalium ist giftig.

Die Oxydationswirkung des chlorsauren Kaliums ist verschieden von derjenigen anderer oxydierender Körper. Während z. B. übermangansaures Kalium leicht an organische Verbindungen Sauerstoff abgiebt, gehört beim chlorsaurem Kalium ein gewisser Molekularanstoss dazu. Sauerstoffüberträger bewirken auch eine Oxydation durch Kaliumchlorat, welche ohne diese nicht stattfindet (z. B. Platinmoor). Im Organismus spielt das lebende Protoplasma die Rolle des anstossgebenden Körpers zur Sauerstoffabgabe.

Kaliumbromat und Kaliumjodat,

bromsaures und jodsaures Kalium sind dem Kaliumchlorat sehr ähnlich. $KBrO_3$, KJO_3. In Wasser sind diese Verbindungen schwerer löslich, als die entsprechenden Chloride, Bromide, Jodide. Angesäuerte Lösungen von Jodiden, bezw. Bromiden und Jodaten, bezw. Bromaten, zersetzen sich gegenseitig unter Jodabscheidung. $KaBrO_3 + 5\,KaBr + 3\,H_2SO_4 = 3\,Ka_2SO_4 + 3\,Br_2 + 3\,H_2O$.

Kaliumhypochlorit,

unterchlorigsaures Kalium, Kalium hypochlorosum, ClOK.

Leitet man Chlor bei gewöhnlicher Temperatur in Kalilauge oder Kaliumkarbonatlösung, so erhält man Kaliumchlorid und

*) Am besten wird das chlorsaure Kalium erst kurz vor dem Gebrauche der Feuerwerksmischung beigegeben.

unterchlorigsaures Kalium. $2\,KOH + Cl_2 = KCl + ClOK + H_2O$. Diese Verbindung ist nur in wässeriger Lösung bekannt (liqu. Kali hypochlorosi, Eau de Javelle). Beim Eindampfen dieser Lösung zersetzt sich das unterchlorigsaure Salz in chlorsaures Salz und Chlorid: $3\,ClOK = 2\,KCl + ClO_3K$. Gewöhnlich wird die Lösung des Kaliumhypochlorites dargestellt durch Wechselzersetzung einer Chlorkalklösung (unterchlorigsaures Calcium) mit Kaliumkarbonat, $Ca(ClO)_2 + K_2CO_3 = 2\,ClOK + CaCO_3$, wobei sich der kohlensaure Kalk unlöslich abscheidet.

(10 Teile Chlorkalk mit 250 Teilen Wasser angerührt und mit einer Lösung von 10 Teilen Kaliumkarbonat mit 80 Teilen Wasser gemischt.)

Die Lösung enthält meist einen kleinen Überschuss an kohlensaurem Kalium.

Will man für gewisse Zwecke (z. B. beim Bleichen feiner Stoffe) diesen vermeiden, so benützt man zur Umsetzung des Chlorkalkes Kaliumsulfat (bezw. Natriumsulfat, 25 Teile Chlorkalk, 300 g Wasser, 500 Teile Natriumsulfat, 100 Teile Wasser).

Gemischt mit doppelkohlensaurem Kalium kann man das Kaliumhypochlorit in trockener Form erhalten, wenn man Chlor in mit 4 % Wasser angefeuchtetes Kaliumkarbonat leitet. Die Lösung des Kaliumhypochlorites enthält infolge seiner Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft stets geringe Mengen freier unterchloriger Säure. Sie riecht nach Chlor und wirkt stark bleichend infolge der Abgabe von Sauerstoff, noch stärker aber beim Zusatze von Säuren (Chlorwirkung). $ClOK + 2\,HCl = Cl + KCl + H_2O$. Ihre bleichende Wirkung ist doppelt so gross als die Chlorwirkung; denn: $Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O$; aber: $2\,ClOH = 2\,HCl + O_2$. Das unterchlorigsaure Kalium und Natrium wirken stärker bleichend als der Chlorkalk (s. d.) und dienen in der Technik als sehr wirksame Bleichmittel für rohe Gewebe, als Hanf, Flachs, Jutte u. s. w.

Die Bleichlösungen enthalten meist ca. 2 % Kaliumhypochlorit und erhalten Zusätze von Alkalien, z. B. Soda, Pottasche oder alkalisch wirkenden Salzen, z. B. Borax, Wasserglas, wodurch die Bildung gechlorter Verbindungen in der Faser verhindert wird, was besonders beim Bleichen der Jutte unumgänglich notwendig ist. Nach dem Bleichprozess kommen die Stoffe zur vollständigen Entfernung des Kaliumhypochlorits in eine Lösung von Salzsäure und Natriumbisulfit. Die Javelle'sche Lauge dient ferner in Haushaltungen zur Entfernung von Obst- und Weinflecken, Anilinfarben u. s. w. aus der Wäsche, wobei zu beachten ist, dass diese Lauge sehr verdünnt angewandt und das Gewebe nach erreichtem Zwecke vollständig ausgewaschen wird. Denn die konzentrierte Lauge zerstört die Gewebe, und ebenso wirkt, wenn auch langsamer, der in der Wäsche verbleibende Rest derselben. Auch Tintenflecke lassen sich leicht durch diese Lauge von Papier durch Betupfen, an Stelle des Radierens entfernen. Mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumhypochlorit angerührte calcinierte Soda ist im Handel unter dem Namen: Bleichsoda.

Kaliumsulfat,

(neutrales, normales oder sekundäres), schwefelsaures Kalium, Kalium sulfuricum.

Molekulargewicht: $K_2SO_4 = 174$.

Das Kaliumsulfat findet sich im Meerwasser, Salzsoolen, Mineralwässern, in der Pflanzenasche, z. B. Holzasche, in geringer Menge im Harn und im Blute. Man erhält dasselbe durch Sättigen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalium, im grossen aber als Zwischenprodukt bei der Pottaschengewinnung nach dem Verfahren von Leblanc, wobei Chlorkalium mit Schwefelsäure zersetzt wird, ausserdem als Nebenprodukt bei vielen chemischen Prozessen. Es stellt wasserfreie, rhombische Prismen dar von bittersalzigem Geschmacke. Es ist in 10 Teilen Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Specifisches Gewicht 2,645, Schmelzpunkt 1073° C. Das käufliche Salz enthält immer etwas Natriumsulfat. Anwendung findet das Kaliumsulfat zur Herstellung der Pottasche, in der Glasfabrikation, in geringer Menge auch in der Medizin.

Kaliumbisulfat,

primäres oder saures Kaliumsulfat, saures schwefelsaures Kalium, Kalium bisulfuricum.

Molekulargewicht: $KHSO_4 = 136$.

Wenn man 1 Molekül neutrales Kaliumsulfat mit 1 Molekül Schwefelsäure versetzt, erhält man das saure schwefelsaure Kalium, das beim Abdampfen in Wasser sehr leicht lösliche rhombische Tafeln darstellt. $K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,KHSO_4$. Man erhält es als Nebenprodukt bei der Darstellung der Salpetersäure aus Kalisalpeter und Schwefelsäure. Bei 200° C. schmilzt dieses Salz und geht in Kaliumpyrosulfat über. $2\,KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$. Das Kaliumpyrosulfat zerfällt wiederum beim weiteren Erhitzen in neutrales Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid. $K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$ (s. auch Natriumbisulfat). Das saure schwefelsaure Kalium rötet Lakmuspapier; dagegen wird Kongopapier nicht gebläut. Enthält das Salz aber freie Schwefelsäure, so färbt dessen Lösung Kongopapier blau. (Kongopapier, ein Reagens auf freie Säuren, Unterscheidung von sauren Salzen und freien Säuren, Erkennung freier Säuren in sauren Salzen.)

Kaliumsulfit,

schwefligsaures Kalium, Kalium sulfurosum, K_2SO_3.

Leitet man durch eine Kaliumkarbonatlösung Schwefeldioxyd, so bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure zuerst das neutrale Kaliumsulfit von alkalischer Reaktion, K_2SO_3, bei weiterem Einleiten von Schwefeldioxyd das saure, schwefligsaure Kalium, Kalium bisulforosum, $KHSO_3$.

Diese Salze sind schwer krystallisiert zu erhalten. Man benützt daher meist die entsprechenden Natriumsalze (s. d.). An der Luft gehen die Sulfite durch Sauerstoffaufnahme nach und nach in Sulfate über. Leitet man Schwefeldioxyd in eine heisse Kaliumkarbonatlösung, so erhält man Kaliumpyrosulfit, $S_2O_5K_2$, oder Kaliummetasulfit. Das gleiche Salz erhält man durch Fällen einer Kaliumsulfitlösung mit Alkohol. Dieses Salz löst sich langsam in Wasser und wird an der Luft nicht verändert.

Kaliumnitrat,

salpetersaures Kalium, Kalium nitricum, Salpeter.

Molekulargewicht: $KNO_3 = 101$.

Das salpetersaure Kalium findet sich, wenn auch nicht in sehr grosser Menge, doch sehr verbreitet in der Natur, in einigen Pflanzen (Borago officinalis, Lepidium sativum), im Boden, da sich bei dem bei der Verwesung stattfindenden Zerfall stickstoffhaltiger organischer Körper unter Mitwirkung kleinster Lebewesen, bei Gegenwart von Alkalien der Stickstoff der organischen Körper zuerst in Ammoniak und dann in salpetersaures Salz verwandelt. Es findet sich deshalb der Salpeter überall, wo organische Stoffe im Boden zerfallen, besonders in der Nähe von Stallungen, Aborten, woselbst der Salpeter dann an den Mauern der Gebäude auswittert (Mauersalpeter, Mauerfrass).*) Besonders in Ländern der heissen Zone wittert viel Salpeter aus dem Boden, z. B. in Egypten, Spanien, Ostindien u. s. w. In den sogenannten Salpetersiedereien wurde früher der salpeterhaltige Boden ausgelaugt und durch Krystallisation der Salpeter gewonnen. Auch wurde durch künstliche Herstellung der Bedingungen zur Salpeterbildung (Salpeterplantagen) viel Salpeter erzeugt. Zu dem Zwecke wurden Dammerde, Stroh, Mist, Abfälle aus Schlächtereien u. dgl. mit Kalk und Asche gemischt und an vor Regen geschützten Orten in Haufen gebracht und durch Begiessen mit Harn, Jauche u. dgl. feucht erhalten. Die nach einiger Zeit Salpeter auswitternden Massen wurden mit Wasser angelaugt, die Nitrate der alkalischen Erden dann durch Zusatz von Pottasche unter gleichzeitiger Abscheidung von Calcium- und Magnesiumkarbonat in salpetersaures Kalium übergeführt (Brechen der Rohlauge). Durch öftere gestörte Krystallisation wurde der Salpeter gereinigt. Es wurde hierdurch eine Trennung von dem ihn begleitenden Kochsalze bewirkt, welche auf dem verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse von Salpeter und Kochsalz beruht. Es lösen sich in 100 Gewichtsteilen Wasser von 15° C. 26 Teile Salpeter und 37 Teile Kochsalz. Dagegen lösen sich in 100 Gewichtsteilen Wasser von 100° C. 247 Teile Salpeter und 37 Teile Kochsalz. Während also Kochsalz in siedendem

*) Die an den Mauern sichtbaren Auswitterungen bestehen aber nicht immer aus salpetersaurem Kalium (s. bei Mörtel).

Wasser nicht mehr als in kaltem Wasser löslich ist, löst kochendes Wasser über 8mal mehr Salpeter als Wasser bei 15° C. Gemischte Lösungen von Salpeter und Kochsalz werden also beim Eindampfen Kochsalz ausscheiden, und die vom Kochsalz getrennte heisse Lösung wird beim Erkalten den grössten Teil Salpeter fallen lassen. Beim Krystallisieren des Salpeters lässt man die Lösung nicht in Ruhe, sondern man stört die Krystallisation durch beständiges Rühren, um möglichst kleine Salpeterkrystalle (Salpetermehl), welche keine Kochsalzmutterlauge einschliessen, zu erhalten. Das erhaltene Krystallmehl wird dann noch mit gesättigter Salpeterlösung gewaschen. Gegenwärtig wird fast alles salpetersaure Kali durch Umsetzen des in grosser Menge in Chili abgelagerten Natronsalpeters mit Chlorkalium (Stassfurt) gewonnen (sogenannter Konversionssalpeter). $NO_3Na + KCl = NO_3K + NaCl$. Die Trennung beider Salze geschieht, wie vorher beschrieben. Der Kalisalpeter krystallisiert ohne Krystallwasser in rhombischen Prismen, schmilzt bei 338° C., zersetzt sich aber dann bei weiterem Erhitzen in salpetrigsaures Kalium und Sauerstoff. In Alkohol ist er unlöslich. Mit Kohle geglüht entstehen Kaliumkarbonat, Kohlendioxyd und Stickstoff. $4\,KNO_3 + 5\,C = 2\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 2\,N_2$. Auf Kohlen gestreut verpufft der Salpeter mit violetter Flamme (Kaliflamme). Schwefel verbrennt in schmelzendem Salpeter ohne Explosion mit glänzendem Lichte. In alkalischer Lösung, mit Zink (Zinkstaub) und Eisenfeilspänen in Berührung, wird der Salpeter zu Ammoniak reduziert. Dieser Prozess dient zur Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter, indem das entstandene Ammoniak destilliert und bestimmt wird. Der Salpeter zeichnet sich aus durch seinen hohen Sauerstoffgehalt (ca. 48 %) und spielt als sauerstoffabgebender Körper eine grosse Rolle, z. B. als oxydierender Zusatz beim Schmelzen und Aufschliessen, bei vielen chemischen Prozessen, z. B. Herstellung der Chromsalze aus Chromeisenstein u. s. w. Schwer verbrennliche organische Substanzen verbrennen leichter, wenn sie mit Salpeter bestreut werden. Die grösste Menge Salpeter dient aber zur Herstellung von Schiesspulver und zu Feuerwerkssätzen. Das Schiesspulver ist ein inniges Gemenge von 74 Teilen Salpeter, 10 Teilen Schwefel, 16 Teilen Holzkohle (Militärschiesspulver) oder von 75 Teilen Salpeter, 12 Teilen Schwefel und 13 Teilen Kohle (Jagdpulver). Die Sprengpulver enthalten weniger Salpeter und haben gröberes Korn.

Der zur Schiesspulverfabrikation verwendete Salpeter muss chemisch rein, frei von Chlor- und Natriumverbindungen sein, damit er trocken bleibt.

Der Salpeter kann, da der Chilisalpeter oft 1—2 % Natriumchlorat enthält, Kaliumchlorat enthalten, was wegen etwa eintretender Explosion zu beachten ist.

Der Schwefel muss frei von Säuren (Stangenschwefel, gepulverter) sein und darf beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen. Die Kohle wird durch Verkohlen frisch geschlagenen Holzes der in vollem Safte stehenden Bäume (Erle, Weide, Haselstrauch, Linde) erhalten; das Verkohlen geschieht in Gruben oder eisernen Cylindern. Die unter 280° C.

hergestellte Kohle heisst man Rotkohle (Jagdpulver), die über 280° C. hergestellte Schwarzkohle dient für Militärschiesspulver. Die Kohle muss leicht entzündlich sein und soll nur wenig Asche hinterlassen. Die für sich einzeln fein geuplverten Materialien werden in Poch-, Stampf- oder Kollermühlen gemischt, durch Zusatz von etwas Wasser in eine teigartige Masse gebracht, in hydraulischen Pressen verdichtet, in Kuchenform gebracht, sodann mittels maschineller Vorrichtungen durch Siebe gedrückt und so gekörnert, hierauf getrocknet, in verschiedene Formgrösse sortiert und dann in rotierenden Fässern unter Zusatz von etwas Graphit durch gegenseitige Abschleifung der Körner poliert. Hierauf wird das Pulver in Räumen mittels Dampfheizung getrocknet. Das prismatische Pulver wird durch hydraulische Pressen in 6eckige Formen gepresst. Da Pulver, zwischen Metall und Metall gerieben oder gestossen, explodieren kann, vermeidet man bei allen diesen Operationen Reibungen zwischen Metall und Metall und benützt Metall und Holz, Metall und Leder u. s. w. Ebenso ist eine Verunreinigung mit Sand, Glassplittern, Metallteilen u. s. w. zu vermeiden. Gleichfalls sind bei der Verpackung von Pulver eiserne Nägel auszuschliessen (Holznägel), und Schlag und Stoss zu vermeiden. Bei 300° C. verpufft das Pulver. Dabei brennt es nicht momentan ab, sondern innerhalb eines sehr kleinen Zeitraumes. Plötzliches Abbrennen des Pulvers würde die Geschützrohre zersprengen und der Kugel nicht die nötige Geschwindigkeit (rasante Wirkung) geben. Feinkörniges Pulver brennt schneller ab als grobkörniges, eckiges Pulver brennt am schnellsten (brisant).

Die Wirkung des Schiesspulvers besteht darin, dass durch die Entzündung die vorher festen Körper zum grössten Teile in gasförmige Verbindungen, hauptsächlich Kohlensäure und Stickstoff, übergehen, deren grosses Volumen bei der hohen Temperatur des Processes eine ungeheure Kraftwirkung ausübt. Das Pulver ist annähernd nach folgender Formel zusammengesetzt: $2KNO_3 + S + 3C$. Der Prozess der Pulverzersetzung ist sehr kompliziert. Der Hauptsache nach verläuft er nach folgender Gleichung: $2KNO_3 + S + 3C = 3CO_2 + N_2 + K_2S$. Stickstoff und Kohlensäure entweichen, im Rückstand bleibt vorzüglich Schwefelkalium nebst schwefelsaurem Kalium und unverbrannter Kohle (Beschlag öfters gebrauchter Gewehre). Der Rauch des Pulvers besteht aus den gasförmigen Produkten der Verbrennung, welche einen Teil der unverbrannten Stoffe (Schwefelsäure und Kaliumsulfat, Kaliumkarbonat, Kaliumsulfid) mit sich reissen. 1 g Pulver liefert ca. 266,7 ccm Gase unter Entwicklung von 644,3 Wärmeeinheiten. Das Produkt beider dient als Mass für die Leistungsfähigkeit desselben.

1 ccm Pulver liefert 300 ccm Gase, welche bei der Verbrennungstemperatur (ca. 3000° C.) einen Raum von ca. 3 l einnehmen. Bei der Pulverwirkung entstehen also aus einem Volumen plötzlich 300 Volumen. Durch das rauchlose Pulver (s. d.) wird das Schwarzpulver allmählich verdrängt.

Der Salpeter dient ferner zu vielen Feuerwerkskörpern, welche zumeist aus Kohle, Schwefel, Salpeter und Kaliumchlorat bestehen.

(Z. B. Weissfeuer = 128 Teile Salpeter, 32 Teile Schwefel, 40 Teile Schwefelantimon. Gelbfeuer = 16 Teile Salpeter, 4 Teile Schwefel, 16 Teile Mehl. Knallpulver = 3 Teile Salpeter, 2 Teile Pottasche, 1 Teil Schwefel.) In der Metalltechnik dient ein geschmolzenes Gemenge von 1 Teil Salpeter und 2 Teilen Weinstein (ent-

hält nach dem Schmelzen Kaliumkarbonat mit fein verteilter Kohle) als sogenannter schwarzer Fluss als Schutzdecke beim Schmelzen von Metallen (reduzierende und luftabschliessende Wirkung), ein geschmolzenes Gemenge von 1 Teil Salpeter und 1 Teil Weinstein (enthält lediglich Kaliumkarbonat mit etwas Salpeter) als weisser Fluss, der als Oxydationsmittel beim Umschmelzen der Metalle dient. Sogenannter Schnellfluss ist ein Gemisch aus 3 Teilen Salpeter, 1 Teil Schwefel und 1 Teil Sägespänen. Beim Entzünden entwickelt sich hierbei eine so hohe Temperatur, dass Kupfer und Silber darin schmelzen.

Salpeter dient auch zur Herstellung von Salpetersäure, mit Schwefelsäure gemischt zur Nitrierung bei Herstellung der Kollodiumwolle, mit Kochsalz gemischt zum Einpökeln des Fleisches (durch den Salpeter behält das Fleisch seine rote Farbe). Auch in der Medizin findet er Anwendung, wirkt aber in grosser Menge infolge der Kaliwirkung auf den Herzmuskel giftig Auch als Düngemittel wird der Salpeter verwendet (s. bes. Natronsalpeter).

Der Rohsalpeter enthält mehr oder weniger Chlorkalium, schwefelsaures Kalium und Natrium, salpetersauren Kalk und Magnesia. Der reine Salpeter, wie derselbe allein z. B. zur Schiesspulverfabrikation geeignet ist, enthält von diesen Verunreinigungen nur minimale Spuren. Reiner Salpeter, auf Platindraht in die nicht leuchtenden Flamme gebracht, darf derselben nur eine violette (Kaliumflamme), nicht aber eine gelbe Flamme (Natriumflamme) erteilen. Die Lösung des reinen Salpeters darf weder durch Silberlösung (Chloride), noch durch Barytlösung (Sulfate) verändert werden. Die Wertbestimmung des Salpeters wird ausgeführt, indem derselbe in alkalischer Lösung mit Zinkstaub und Eisen in Ammoniak übergeführt und als solches bestimmt wird, oder mit dem Nitrometer, welches darauf beruht, dass in Schwefelsäure gelöste Säuren des Stickstoffes bei der Einwirkung auf metallisches Quecksilber zu Stickstoffoxydgas reduziert werden, aus dessen Volumen die Salpetersäuregehalt berechnet wird.

Kaliumnitrit,

salpetrigsaures Kalium, Kalium nitrosum.

Man erhält dasselbe beim Schmelzen von Salpeter, leichter, wenn dabei Blei zugegeben wird. $NO_3K + Pb = PbO + KNO_2$. Das Kaliumnitrit stellt eine zerfliessliche, krystallinische Masse dar (s. auch Natriumnitrit).

Kaliumphosphate.

Das Kalium bildet mit Phosphorsäure 3 Reihen von Salzen: PO_4H_2K, das primäre Kaliumphosphat, Monokaliumphosphat, Kalium biphosphoricum oder saures phosphorsaures Kalium, PO_4HK_2, das secundäre oder neutrale Kaliumphosphat, Kalium phosphoricum neutrale, Dikaliumphosphat, PO_4K_3, das tertiäre Kaliumphosphat, Trikaliumphosphat, Kalium phosphoricum basicum. Alle diese Salze, durch teilweise oder ganze Sättigung der Phosphorsäure mit Kaliumkarbonat erhalten, sind leicht in Wasser löslich, schlecht krystallisierbar. Ersteres Salz reagiert in wässeriger Lösung sauer, das zweite ist neutral, das dritte alkalisch. Wichtiger sind die Natriumsalze der Phosphorsäure.

Die Kaliumphosphate sind ein wichtiger Bestandteil des tierischen und pflanzlichen Organismus (Blut, Muskeln, Getreidesamen u. s. w.) und spielen eine grosse Rolle bei der Ernährung derselben. Das Fleisch (Fleischextrakt), der Wein, das Bier enthalten verhältnismässig grosse Mengen phosphorsaures Kali, und verdanken diese Nahrungs- und Genussmittel ihre anregende Wirkung grösstenteils diesem Salze (hauptsächliche Wirkung der Fleischbrühe).

Kaliumkarbonat,

kohlensaures Kalium, Kaliummonokarbonat, Kalium carbonicum. Pottasche.

Molekulargewicht: $K_2CO_3 = 138$.

Das kohlensaure Kalium ist ein Bestandteil der Asche der Landpflanzen.*) Diese enthalten hauptsächlich neben geringen Mengen Kaliumchlorid, Kaliumphosphat, Kaliumsulfat, Kaliumsilikat und den gleichen Salzen des Natriums, Calciums und Magnesiums pflanzensaures Kali, welches beim Verbrennen in kohlensaures Kali übergeht. Durch Auslaugung der Holzasche wurde früher fast alle Pottasche gewonnen. Die geklärte Lauge wurde eingedampft und dann in Töpfen (daher der Name Pottasche) zur Entfernung des noch vorhandenen Wassers und der noch vorhandenen organischen Substanzen stark erhitzt. (kalciniert).**)

Gegenwärtig wird, abgesehen von der Pottasche, welche aus der vergohrenen Rübenmelasse (Schlempe), und der Asche des Schafwollschweisses gewonnen wird, die grösste Menge aller Pottasche analog der Soda nach dem Verfahren von Leblanc aus dem Chlorkalium des Stassfurter Abraumsalzes dargestellt. Letzteres wird mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natrium übergeführt (s. auch Soda), wobei Salzsäure als Nebenprodukt entsteht. $2KCl + H_2SO_4 \quad K_2SO_4 + 2HCl$. Das erhaltene Kaliumsulfat wird dann durch Schmelzen mit Kohle und Kalk in kohlensaures Kali übergeführt. $K_2SO_4 + C_2 \quad K_2S + 2CO_2$. — $K_2S + CaCO_3 = K_2CO_3 + CaS$. Durch Auslaugen der Schmelze wird das kohlensaure Kalium vom Calciumsulfid getrennt, und die geklärte Lauge eingedampft. Die Pottasche enthält ausser Kaliumkarbonat hauptsächlich noch mehr oder weniger Natriumkarbonat (in Pottasche aus Pflanzenasche ist weniger, in Leblanc- und Melasseasche mehr Natriumkarbonat

*) Die Seepflanzen enthalten vorwiegend Natriumsalze.

**) Die verschiedenen Pflanzen geben verschiedene Mengen Asche mit verschiedenem Gehalte an Kaliumkarbonat. Aus 1000 Teilen Buchenholz erhält man z. B. 5,8 Teile Asche mit 1,27 Teilen Pottasche, aus ebensoviel Eichenholz 13,5 Teile Asche mit 1,5 Teilen Pottasche, aus Weidenholz 28 Teile Asche mit 2,85 Teilen Pottasche, aus Tabakblättern 250 Teile Asche mit 30 - 50 Teilen Pottasche. Nach den vorwiegenden Mineralbestandteilen der Asche teilt man die Pflanzen ein in Kalipflanzen (Kartoffel, Rüben), in Kalkpflanzen (Klee, Erbsen), in Kieselpflanzen (Gräser, Schachtelhalme), in Phosphatpflanzen (Getreidearten).

enthalten), Kaliumsulfat, Kaliumchlorid neben kleinen Mengen Ätzalkalien, phosphorsaurer und kieselsaurer Alkalien.

Eine aus Pflanzenasche dargestellte Pottasche enthält z. B. 74 % Kaliumkarbonat, 13 % Kaliumsulfat, 3 % Kaliumchlorid, 2 % Natriumkarbonat, 8 % unlöslichen Rückstand (Kieselerde u. s. w.)

Das kohlensaure Kali ist im Handel als rohe Potasche als gereinigte Pottasche und als chemisch reines Kaliumkarbonat, Kalium carbonicum purum oder Kalium carbonicum e tartaro (weil es früher durch Glühen von Weinstein dargestellt wurde). Das Reinigen der Rohpotasche wird ausgeführt durch Lösen in möglichst wenig Wasser und Eindampfen der Lösung bis zur Ausscheidung der Chloride und Sulfate, Abscheidung derselben in der Kälte und Eindampfen der geklärten Lösung zur Trockene. Das reine Kaliumkarbonat wird durch Erhitzen des durch Krystallisation leicht rein zu erhaltenden Kaliumbikarbonates (s. d.) erhalten. Das Kaliumkarbonat krystallisiert sehr schwer, wird daher meist in Form eines durch Eindampfen der Lösung erhaltenen weissen Pulvers in den Handel gebracht, welches an der Luft infolge von Wasseranziehung zerfliesst. Es löst sich in 1 Teil kalten und $\frac{1}{2}$ Teil heissen Wassers. In Alkohol ist es unlöslich. Es schmilzt bei 1045° C.

Ein Gemisch von Kaliumkarbonat mit Natriumkarbonat schmilzt leichter, als jedes dieser Salze für sich. Dieses Gemisch dient daher beim Schmelzen z. B. zum Aufschliessen von Silikaten und Schmelzen von Silberrückständen u. s. w.

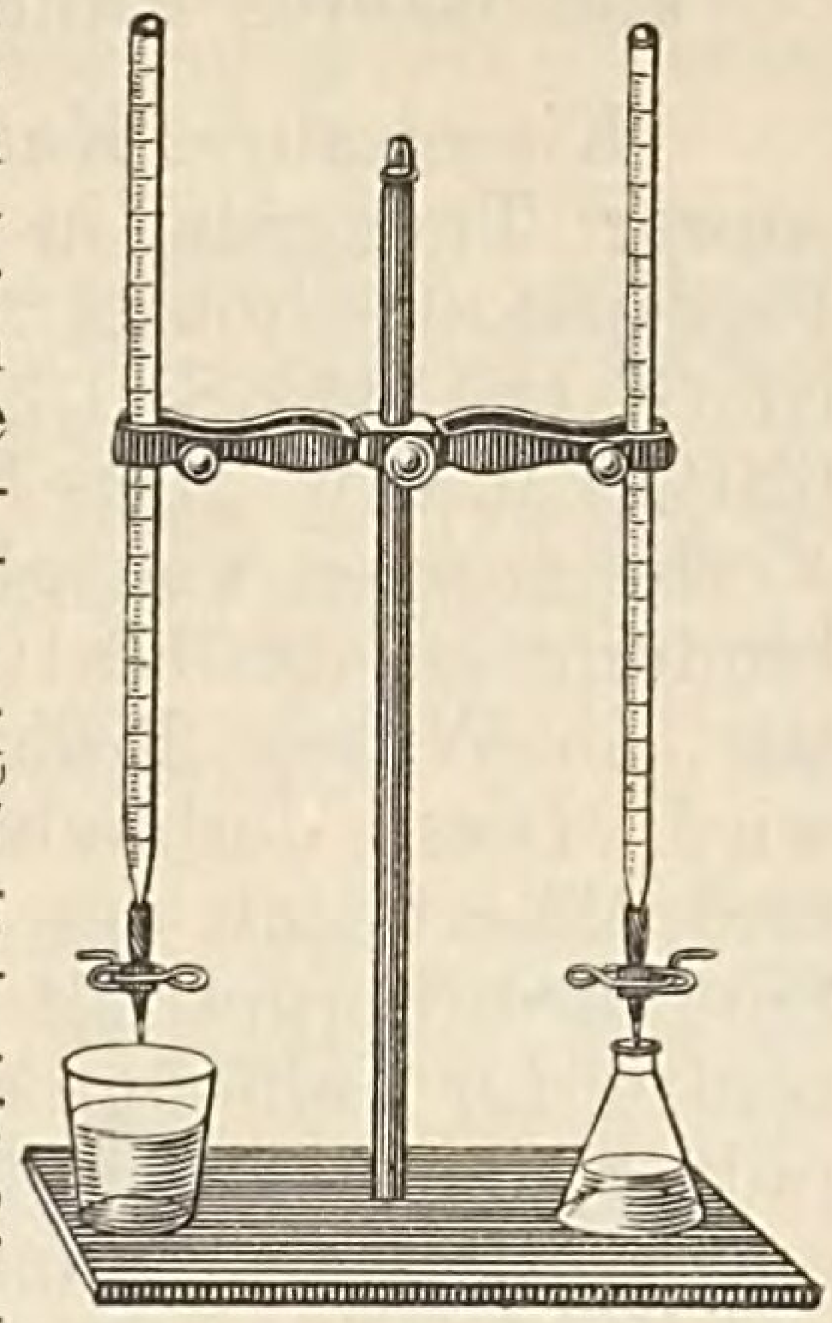
Bei höherer Temperatur ist das Kaliumkarbonat flüchtig. Die Lösung des Kaliumkarbonats reagiert stark alkalisch, wenn auch schwächer als das Kaliumhydroxyd, indem die basischen Eigenschaften des letzteren durch die schwache Kohlensäure etwas abgeschwächt sind. Durch Säuren wird es unter Kohlensäureentwickelung in die entsprechenden Salze übergeführt. Die rohe Pottasche hat oft eine bläuliche oder grünliche Farbe, herrührend von einem Gehalte an mangansaurem Kali. Reine Pottasche ist weiss und muss sich in destilliertem Wasser vollkommen klar lösen. Die mit Salzsäure übersättigte Lösung darf mit Chlorbaryum keine Trübung (Sulfate), die mit Salpetersäure übersättigte Lösung darf mit Silbernitrat keine Veränderung geben (Chloride). Unter dem Gehalte einer Pottasche versteht man die darin enthaltene Menge kohlensauren Kaliums incl. der darin eventuell enthaltenen kleinen Mengen Ätzkali. Enthält die Pottasche nur Kali, so ist die Gehaltsbestimmung sehr einfach durch eine alkalimetrische Bestimmung (s. später) auszuführen. Enthält die Pottasche aber nennenswerte Mengen Natriumkarbonat, dessen Bestimmung unter Umständen, z. B. bei der Schmierseifenfabrikation, von Wichtigkeit ist, so muss eine eigene Bestimmung des Kaliums und Natriums vorgenommen werden. Für die meisten Zwecke genügt aber die Kenntnis der Gesamtalkalinität, wobei auch vorhandenes Natriumkarbonat als Kaliumkarbonat gerechnet wird. Garantierte Gehalte einer Pottasche beziehen sich stets auf ausgeglühte, wasserfreie Pottasche. Die Pottasche des Handels enthält 60—98 % Kaliumkarbonat.

Ein Natriumkarbonatgehalt ist belanglos für die Wollwäschereien, Konditoreien, Schnupftabakfabrikation u. s. w. Zur Krystallglasfabrikation ist eine Pottasche mit über 1 % Kaliumphosphat ungeeignet, indem ein trübes Glas entsteht. Dagegen eignet sich solche Pottasche zur Fabrikation von Alabasterglas. Die Pottasche findet hauptsächlich Anwendung zur Glas- und Schmierseifenfabrikation (giebt weiche Seifen im Gegensatz zu den harten Natronseifen), in der Fabrikation der Emaile, in Wollwäschereien zur Entfettung, Schnupftabakfabrikation, Konditorei und im Haushalte zu Gebäcken. Dieselbe wirkt hier dadurch, dass aus ihr durch die Säuren des Teiges, des Honigs u. s. w. Kohlensäure entwickelt wird, welche den Teig lockert. In der Wäscherei dient die Pottasche als alkalisches Mittel (Holzaschenlauge), gleich der Soda, indem sie das Waser weich macht (Entfernung des Gipses), die Fette emulsioniert und dadurch entfernt.

Gewichtsanalyse und Massanalyse (Volumetrische oder Titriranalyse). Bei der Gewichtsanalyse wird die quantitative Bestimmung eines Elementes einer zu analysierenden Verbindung in der Weise vorgenommen, dass dasselbe in eine geeignete, meist unlösliche Verbindungsform von konstanter Zusammensetzung gebracht, abgeschieden und zur Wägung gebracht wird. Z. B. es wird in einem reinen, aber Natriumkarbonathaltigen Kaliumkarbonat das Kali bestimmt. Hierbei wird eine bestimmte Menge des Salzes in Wasser gelöst; durch Zusatz von Salzsäure werden die beiden Metalle in Chloride verwandelt. Hierauf wird durch Zusatz von Platinchlorid das Kalium in das unlösliche Kalium-Platinchlorid übergeführt, während das Natrium als leicht lösliches Natrium-Platinchlorid in Lösung bleibt. Nachdem das K_2PtCl_6 unter Befolgung aller in der analytischen Chemie gelehrten Kautelen zur Wägung gebracht ist, kann aus dem Gewichte leicht wie folgt der Gehalt an Kaliumchlorid bezw. Kaliumcarbonat berechnet werden. Gesetzt den Fall, man hätte 0,6 g Pottasche abgewogen und dann 1,9 g Kalium-Platinchlorid erhalten: 485,8 K_2PtCl_6 entsprechen 138 Ka_2CO_3, 1,9 Kalium-Platinchlorid entsprechen wie viel Ka_2CO_3? 485,8 : 138 = 1,9 : x. x = 0,439. In 0,6 g. Ka_2CO_3 sind 0,439, wie viel in 100? 0,6 : 0,439 = 100 x; x = 73,16 % Ka_2CO_3. Hiermit enthält die Pottasche 73,16 % Ka_2CO_3. Bei der Massanalyse wird der Gehalt einer Verbindung dadurch ermittelt, dass man bestimmt, wie viel Volumina einer Lösung von genau bestimmtem Gehalte zur Erzielung eines bestimmten chemischen Effektes, z. B. zur Neutralisation, Ausfällung u. s. w., nötig sind. Die Massanalyse führt rascher und einfacher zum Ziele als die Gewichtsanalyse, doch ist die Zahl der mit Genauigkeit auszuführenden Massanalysen eine beschränkte. Man unterscheidet hierbei: Alkalimetrische und acidimtrische, Fällungs-Oxydations- und Reduktionsanalysen. Beispiele davon werden wir bei Vorkommen der Anwendungsweise geben.

Alkalimetrie. Hierbei bedient man sich der Normallösungen. Normallösungen sind solche, welche in 1 Liter das Grammenäquivalentgewicht enthalten und genau eingestellt sind. So erhält man z. B. eine Normaloxalsäure, wenn man das Grammenäquivalentengewicht, da die Oxalsäure zweibasisch ist: $\frac{126}{2} = 63$ g der reinen Säure bei 15° C. in einem Messkolben in destilliertem Wasser löst und bis zur Marke zu 1 Liter auffüllt. Die Normalschwefelsäure enthält 49 g, die Normalsalzsäure 36,5 g absoluter Säure bezw. H_2SO_4 und HCl im Liter. 1 Liter solcher Normalsäure entspricht 69 g reinem Kaliumkarbonat (K_2CO_3), da das Grammenäquivalentgewicht letzteren Salzes $\frac{138}{2} = 69$ ist. Ein Kubikcentimeter solcher Normalsäure entspricht daher 0,069 g K_2CO_3. Indem man bestimmt, wie viel Kubikcentimeter Normalsäure nötig sind, um eine abgewogene Menge Kaliumkarbonat (z. B. 0,5—1 g) zu neutralisieren, kann leicht der Gehalt z. B. einer Pottasche an reinem Kaliumkarbonat oder einer Soda an reinem Natriumkarbonat ermittelt werden. Um den Eintritt der Neutralisation, den Neutralisationspunkt, genau zu erkennen, bedient man sich eines Indikators, d. h. Farbstofflösungen, welche, der zu bestimmenden Lösung

zugesetzt, durch Farbenveränderung anzeigen, dass das Alkali bezw. die Säure gesättigt, und eine Spur Säure bezw. Alkali überschüssig ist. bei der Alkalimetrie bedient man sich der Lakmustinktur bezw. des Lakmuspapieres (Tüpfelmethode) des Phenolphtaleïn's oder des Methyloranges. Bei Anwendung von Lakmus muss wegen der störenden Kohlensäure, bei der Analyse von Karbonaten heiss titriert werden; Phenolphtaleïn ist bei der Titration von Karbonaten nicht, Methylorange dagegen sehr gut anwendbar. Beispiel: Man habe z. B. 1 g Pottasche genau abgewogen und dieselbe ohne Verlust in ein Becherglas gebracht. (Fig. 28.) Man fügt nun ca. 20 cc destilliertes Wasser zu und nach eingetretener Lösung einige Tropfen Methylorangelösung (1:1000), wodurch die Lösung schwach hellgelb gefärbt wird. Man lässt nun aus einer in $^1/_{10}$ cc geteilten Bürette so lange tropfenweise Normalsalzsäure zur Pottaschenlösung fliessen, bis ein Tropfen einen Farbenwechsel der Lösung in rötlichgelb verursacht Man habe hierzu 13,7 cc Normalsäure gebraucht. Da 1 cc Normalsäure 0,069 g Kaliumkarbonat entspricht, so entsprechen 13,7 cc = 0,069 × 13,7 also 0,9453 g Kaliumkarbonat, welche in 1 g Pottasche enthalten sind. Die fragliche Pottasche enthält demnach 94,53 % Kaliumkarbonat. Würde man auf angegebene Weise zur Sättigung von 1 g Pottasche 14,5 cc Normalsäure bedürfen, so hätte man eine 100 % Pottasche. Da aber im Handel eine solche Pottasche nicht vorkommt, so würde dieses Ergebnis auf einen Gehalt der Pottasche an Natriumkarbonat schliessen lassen; denn das letztere bedarf infolge seines kleineren Molekulargewichtes weniger Normalsäure. 1 g Soda, welche 14,5 cc Normalsäure bedarf, enthält erst 76,8 % Natriumkarbonat. Bei der Acidimetrie d. i. bei der Säuremessung, also bei der Bestimmung des Gehaltes einer Säure bedient man sich der Normallaugen, z. B. der Normalkalilauge, welche im Liter 56 g absolutes Kaliumhydroxyd enthält; z. B. es bedürfen 2,5 g Salpetersäure zur Sättigung 25 cc Normalkalilauge, so enthält die Säure: 25 × 0,063 = 1,575 oder 63 % HNO_3; 1 cc Normallauge entspricht: 0,0365 g HCl, 0,049 g H_2SO_4, 0,063 HNO_3, 0,06 g Essigsäure, 0,075 g Weinsteinsäure. 1 cc Normalsäure entspricht: 0,056 g KOH, 0,04 g $NaOH$, 0,069 g K_2CO_3, 0,053 g Na_2CO_3, 0,017 g NH_3 u. s. w. Da die Normallösungen einen genau bestimmten Gehalt besitzen, so dürfen dieselben nur in vollständig trockene Gefässe, z. B. Büretten, gefüllt werden und müssen gut verschlossen aufbewahrt werden. Normallaugen müssen vor Kohlensäure aufnahme geschützt werden.



(Fig. 28.)

Kaliumbikarbonat,

primäres oder saures Kaliumkarbonat, doppelkohlensaures Kalium. Kalium bicarbonicum.

Molekulargewicht: $KHCO_3$ = 100.

Leitet man durch eine Lösung von normalem Kaliumkarbonat Kohlensäure im Überschuss, so erhält man das saure Kaliumkarbonat, $K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2\,KHCO_3$. Dieses Salz krystallisiert in monoklinen Säulen ohne Krystallwasser und löst sich in 3—4 Teilen Wasser, welche Lösung schwach alkalisch reagiert, kaum in Weingeist. Beim Erhitzen (110° C.) zersetzt es sich in neutrales Kaliumkarbonat, Wasser und Kohlensäure. 100 Teile Kaliumbikarbonat geben 69 Teile Kaliumkarbonat. Die wässerige Lösung erleidet diese Zersetzung

schon beim Eindampfen. In einer reinen Kaliumbikarbonatlösung erzeugt Magnesiumsulfatlösung keinen Niederschlag, Phenolpthaleïn wird dadurch nicht gerötet (Unterschied von Kaliummonokarbonat).

Kaliumsilikat,

kieselsaures Kalium, Kalium silicicum. Kaliwasserglas.

Kieselsaures Kalium findet sich in Verbindung mit kieselsaurer Thonerde in grosser Menge in der Natur als Kali-Feldspat (Orthoklas), welcher auch ein Bestandteil des Granits ist ($K_2O Al_2O_3 6SiO_2$), im Kaliglimmer (Muskowit, $K_2O.3(Al_2O_3)$ $6SiO_2$) u. s. w. Das Kalium bildet mit Kieselerde verschiedene Verbindungen von glasartigem Aussehen. Die wichtigste Verbindung ist das Kaliwasserglas, welches, nicht ksystallisierbar, in Wasser löslich ist, und in grosser Menge hergestellt wird. Diese Verbindung hat keine konstante Zusammensetzung und nähert sich der Formel $K_2Si_4O_9$ (daneben auch $K_2Si_3O_7$). Sie wird hergestellt durch Lösen von Infusorienerde in konzentrierter Kalilauge oder durch Schmelzen von 45 Teilen Quarzpulver, 30 Teilen Pottasche und 3 Teilen Holzkohle in Tiegeln oder vertieften Flammenöfen, wobei die Kohle die Austreibung der Kohlensäure durch Reduktion zu Kohlenoxydgas befördert. Die erhaltene gepulverte Schmelze wird in kochendem Wasser meist unter Druck gelöst. Die Lösung des Handels besitzt ein specifisches Gewicht von 1,25 mit 28 % und 1,4 mit 36 % festem Kaliwasserglas. Das Kaliwasserglas ist eine syrupdicke, klebrige Flüssigkeit von alkalischer Reaktion. Beim Kochen oder Stehen an der Luft überzieht es sich mit einer zähen Haut und trocknet zu einem firnisartigen Überzuge ein, der später undurchsichtig wird. An der Luft zieht es Kohlensäure an und wird dadurch allmählich unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Säuren scheiden aus konzentrierter Wasserglaslösung galertartige Kieselsäure aus. Beim Vermischen verdünnter Wasserglaslösung mit Säuren bleibt die frei gewordene Kieselsäure in Lösung und wird erst nach einigem Stehen oder beim Abdampfen unlöslich. Eine solche Lösung, der Dialyse unterworfen, giebt eine wässerige Kieselsäurelösung (Anwendung zum Härten des Gipses). Von Weingeist und Kochsalzlösungen u. s. w. werden Wasserglaslösungen gefällt. Diese Fällungen haben eine etwas veränderte Zusammensetzung.

Bei Wasserglas der Zusammsetzung $K_2 Si_4 O_9$ (oder $K_2 Si_3 O_7$) ist das mit Weingeist gefällte Salz körnig, der überstehende Weingeist reagirt nicht alkalisch. Enthält eine Wasserglaslösung aber eine an Kieselsäure ärmere Verbindung, z. B. $K_2Si_2O_5$, so erhält man beim Fällen mit Weingeist ein schmieriges, breiartiges Salz, bei Gegenwart von überschüssigem Kali reagiert die weingeistige Lösung alkalisch.

Infolge der alkalischen Beschaffenheit wirkt das Wasserglas wie schwache Alkalilauge und greift daher organische Körper, Kleidungstoffe, Holz, Pinsel u. s. w. stark an. Das Kaliwasserglas findet eine ausgedehnte Anwendung wie auch das Natronwasserglas (s. d.). Beide Wasserglassorten unter-

scheiden sich besonders dadurch, dass bei dem Kaliwasserglas bei der Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft kohlensaures Kalium gebildet wird, welches als hygroskopisches Salz nicht auswittert, z. B. bei Anstrichen, während das Natronwasserglas in demselben Falle kohlensaures Natrium bildet, welches als weisser Beschlag auswittert. Bei der jeweiligen Anwendung wird man diese Eigenschaft zu berücksichtigen haben. Doppelwasserglas nennt man eine Mischung aus 3 Teilen Kali- und 2 Teilen Natronwasserglas.

Das Wasserglas findet eine ausgedehnte Verwendung in der Technik, Anstriche: Holz, Pappe, Zeug u. s. w. mit verdünnter Wasserglaslösung, (2 Teile Wasserglas und 1 Teil Wasser, bei späterem Anstriche gleiche Teile von beiden) mit oder ohne Zusatz von Thon, Schlemmkreide u. s. w. öfters angestrichen, wird schwer entflammbar, indem die Teilchen des betreffenden Stoffes von einer dünnen Waserglasschichte umgeben werden. Solche imprägnierte Stoffe entflammen nicht, sondern verkohlen nur.

Für den dreimaligen Anstrich auf Holz sind für 1 qm ca. 2 l Wasserglas, 1 l Wasser nötig.

Durch Mischen von Sand, Schlackenpulver, Cement mit Wasserglaslösung und Pressen der Masse in Formen werden die mannigfachsten künstlichen Steine erzeugt. Härten von Steinen: Poröse Kalk- und Sandsteine werden zuerst mit einer Wasserglaslösung, dann mit einer Baryumchloridlösung behandelt (Silikatisieren). Auch der Kalkverputz wird mit Wasserglaslösung gehärtet. Er erhält dadurch eine glatte, polierbare Oberfläche, ebenso Cementbauten (1 Teil Wasserglas, 2 Teile Wasser), Dieselben werden dadurch schnell hart, glänzend durch Bildung von Kalksilikaten.

Wasserglasmalerei (Stereochromie). Hierbei wird zuerst ein Mauergrund hergestellt aus 4 Volumteilen gewaschenem Sand und 1 Volumteil Kalkbrei. Auf diesen getrockneten Grund kommt eine 2—3 mm starke Malgrundmasse, bestehend aus Cement und Wasserglas. Auf den gut ausgetrockneten porösen Malgrund werden die geeigneten Farben (alkalibeständige Farben) mit Wasser als Bindemittel aufgetragen, nach dem Trocknen mit Wasserglas fixiert. Hierzu dient das sogenannte Fixierungswasserglas, bestehend aus einer Mischung von 5 Kilo Kaliwasserglas vom specifischen Gewichte 1,2 und 0,5 Kilo Kalilauge vom specifischen Gewichte 1,33. Das gewöhnliche, mit Kieselerde gesättigte Wasserglas würde beim Fixieren der Bilder unrein und fleckig machen. Nach dem Trocknen wird das auswitternde kohlensaure Kali abgewaschen oder mit Kieselfluorwasserstoffsäure in unlösliches Kieselfluorkalium übergeführt. Zu allen hierbei nötigen Verdünnungen der Farben, des Wasserglases u. s. w. wird destilliertes oder auch Regenwasser verwendet. Ferner findet das Wasserglas in der Seifenfabrikation zum Füllen der Seife (Wasserglasseife), in der Wäscherei und Bleicherei, wobei sich die Kieselsäure als reinigender und Farbstoffe absorbierender Bestandteil nützlich erweist; des weiteren zur Konservierung von Eiern Anwendung, wobei eine Mischung von 1 Kilo Natronwasserglas mit 10 l Wasser über 200 Stück Eier gegossen wird. Es scheidet sich eine dünne, oft kaum sichtbare Kieselgalerte aus, welche die Poren der Eierschalen schliesst und dadurch das Eindringen von Luft und Bakterien verhindert. Das Wasserglas dient als Bindemittel für Farben, zum Anstriche z. B. für eiserne Öfen u. dgl., weil dasselbe wärmebeständig ist.

Als Farben sind hierzu verwendbar alle Erdfarben, z. B. Ocker, Grünerde u. s. w., ferner Chromgrün, Ultramarin, Schwerspat, Eisenoxyde, Kadmiumgelb u. a.

Des weiteren wird Wasserglas als Klebemittel, sogenannter mineralischer Leim, als Kitt für Glas, Porzellan, Stein, allein und auch in Mischung mit Cement, Kreide, Dolomit, Kieselgur, Glaspulver, Asbest,

Knochenerde, Zinkstaub u. s. w., besonders auch zur Herstellung künstlicher Steinmassen angewandt. Kohlensaurer Kalk als Kreide, Marmorstaub, Dolomit giebt mit Wasserglas sehr harte Massen. Hierbei findet nicht eine Umsetzung in kieselsauren Kalk statt, sondern eine Verbindung zwischen kieselsaurem Alkali und kohlensaurem Kalk. Ebenso verhält sich der phosphorsaure Kalk. Ätzkalk zersetzt das Wasserglas sofort unter Bildung von kieselsaurem Kalk. Halbkohlensaurer Kalk zersetzt das Wasserglas nicht, weshalb Wände mit Kalkputz nach dem Trocknen mit Wasserglas behandelt werden können. Kieselerde, Thonerde, Thon geben mit Wasserglas weniger feste Massen. Gips zersetzt Wasserglas sofort, weshalb Wasserglas nicht zum Imprägnieren von Gips verwendet werden kann. Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, kohlensaure Magnesia geben mit Wasserglas langsam chemische Verbindungen. Flussspat, Asbest, Glas, Kieselgur, Meerschaum, Glaspulver geben mit Wasserglas sehr feste Massen. Doch sind alle diese Massen nicht wasserbeständig. Beim Fällen von Wasserglaslösung mit Metallsalzlösungen entstehen unlösliche Verbindungen (Metallsilikate), z. B. Kupfer-, Chrom-, Kobaltsilikate u. s. w., welche Verwendung finden zum Färben von Glasuren, indem sie denselben vor dem Einbrennen zugesetzt werden. Ferner dient Wasserglas als Hilfsmittel beim Appretieren, beim Zeug- und Kattundruck zum Befestigen der Farben, zur Herstellung bleifreier Glasuren, zur Herstellung von Kitten für Eisenteile, welche höhere Temperaturen aushalten sollen (z. B. 52 Teile Braunstein, 25 Teile Zinkoxyd, 5 Teile Borax, auch Eisenfeile oder Eisenhammerschlag, für sich oder gemischt mit Wasserglas angemacht. Wasserglas ist auch ein Lösungsmittel für Kaseïn, Kaseïnkitt), in der Chirurgie wird ein Wasserglasverband an Stelle des Gipsverbandes angewandt. Die Anwendung des Wasserglases für alle diese Zwecke erfordert genaue Sachkenntnis für jeden Fall, die aus eigenen Specialwerken über Wasserglas zu erhalten ist.

Die Kieselerde bildet mit mehr Kali, als im Wasserglas vorhanden, die sogenannte Kieselfeuchtigkeit, welche eine zerfliessliche Masse darstellt und erhalten wird durch Zusammenschmelzen von 100 Teilen Kaliumkarbonat und 44,8 Teilen Quarzpulver.

Kaliumhydrosulfid, KSH.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung in Kalilauge, so erhält man das Kaliumhydrosulfid; $KOH + H_2S = KSH + H_2O$. Es stellt eine stark alkalische Flüssigkeit dar, welche beim Eindampfen im Vakuum farblose Krystalle liefert. Fügt man zur Lösung des Kaliumhydrosulfids eine äquivalente Menge Kalilauge, oder einfacher, teilt man die Kalilauge in 2 gleiche Teile, sättigt den einen Teil mit Schwefelwasserstoff, fügt dann die andere Hälfte hinzu, so erhält man

Kaliumsulfid, K_2S.

Kaliummonosulfid, Einfach Schwefelkalium, Kalium sulfuratum.

$KSH + KOH = K_2S + H_2O$. Gleichfalls erhält man das Kaliumsulfid oder Schwefelkalium durch Schmelzen von Kaliumsulfat mit Kohle. $K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO_2$. Es stellt eine rotbraune krystallinische Masse dar, welche aus der wässerigen Lösung mit 5 Molekülen Wasser krystallisiert. An der Luft ist es zerfliesslich und geht unter Sauerstoffaufnahme in Kaliumhyposulfit über. $2K_2S + H_2O + 2O_2 = S_2O_3K_2 + 2KOH$. Sowohl das Kaliumhydrosulfid als das Kalium-

sulfid (Kaliummonosulfid) werden durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung ohne Abscheidung von Schwefel zersetzt. $K_2S + 2HCl = H_2S + 2KCl$. Die Kaliumsulfidlösung nimmt beim Kochen mit Schwefel diesen unter Bildung verschiedener Polysulfide, K_2S_3, K_2S_5, auf. Letztere Verbindungen entstehen auch beim Schmelzen von Kaliumkarbonat (2 Teile) mit Schwefel (1 Teil) als leberbraune Massen (Schwefelleber, hepar sulphuris) und enthalten nebenbei Kaliumsulfat und Kaliumthiosulfat. Bei höherer Temperatur zerfällt das Kaliumpentasulfid, K_2S_5, in Kaliumtrisulfid, K_2S_3 und Schwefel, S_2. Die Polysulfide zersetzen sich an der Luft durch Einwirkung des Sauerstoffes und der Kohlensäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Bildung von Kaliumsulfat und Kaliumthiosulfat. Die Polysulfide lösen sich in Wasser und werden von Säuren unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung und gleichzeitiger Abscheidung von fein verteiltem Schwefel (Schwefelmilch) zersetzt. Die Schwefelalkalien fällen aus Metallsalzlösungen Schwefelmetalle, von denen einige unter Bildung von Doppelverbindungen (Sulfosalzen) in überschüssigem Kaliumsulfid gelöst werden, z. B. $Sb_2S_5 + 3K_2S = 2SbS_4K_3$. Ebenso verhalten sich Zinnsulfid, Arsentrisulfid und Arsenpentasulfid. Letztere Verbindungen finden in der Metallfärbung Verwendung. Schwefelkalium findet Verwendung in der Medizin zu Bädern, in der Metalltechnik zum Schwarzfärben, d. i. schwefeln (fälschlich „oxydieren" genannt), von Silber, Kupfer u. s. w.

Die Kaliumverbindungen sind mit Ausnahme von dem in Wasser schwer löslichen sauren weinsauren Kalium (Weinstein), dem Kieselfluorkalium, überchlorsauren Kalium, Kaliumplatinchlorid (schwer lösliche Verbindungen) in Wasser leicht löslich. Die genannten schwer löslichen Verbindungen dienen zur Erkennung, Trennung und Bestimmung des Kaliums. Mit Weinsäure im Übershuss versetzt, geben die löslichen Kaliumsalze einen weissen Niederschlag von Kaliumbitartarat ($C_4H_5KO_6$), mit Platinchlorid geben sie einen gelben Niederschlag von Platinkaliumchlorid, $PtCl_6K_2$ (Oktaëder), unlöslich in Weingeist (Unterschied von Natrium). Mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Überchlorsäure entsteht schwer lösliches Kieselfluorkalium, $SiFl_6K_2$, und überchlorsaures Kalium, ClO_4K. Die genannten Reaktionen finden nur in konzentrierteren, nicht aber in verdünnteren Lösungen statt. Eine Kaliumverbindung, am Platindraht in die farblose Flamme gebracht, färbt dieselbe violett und giebt im Spektrum eine rote und violette Linie.

Spektralanalyse. Jeder zur Weissglut erhitzte Körper strahlt Licht jeder Brechbarkeit aus und giebt, wenn dieses Licht durch ein Prisma gebrochen wird, ein kontinuierliches Spektrum (Regenbogenfarben rot bis violett). Glühende Gase oder Dämpfe strahlen dagegen Licht einer bestimmten Brechbarkeit aus, geben daher ein Spektrum, welches aus einzelnen Linien besteht. So besteht das Spektrum des Kaliums

(Kaliumdämpfe) aus einer roten und blauen Linie, das des Natriums aus einer gelben Linie, welche im Spektrum an besttimmen Stellen (Fraunhofer'sche Linien) auftreten. Jeder Körper zeigt im Spektrum ihm eigentümliche farbige Linien. (Spektralapparat, Spektralanalyse.) Mittels der Spektralanalyse können die kleinsten Mengen der Körper nachgewiesen werden, z. B. noch $^1/_{300000}$ mg Natrium. Die Spektralanalyse ist eine chemisch-analytische Methode, mit deren Hilfe man unter Benützung der Brechbarkeit (Dispersion) oder der Beugung (Diffraktion) der Lichtstrahlen die Bestandteile eines Körpers ermittelt. Die Spektralreaktionen zeichnen sich durch äusserste Empfindlichkeit aus. Deshalb konnten dadurch neue, in geringen Mengen vorkommende Elemente entdeckt und die entfernten Himmelskörper chemisch erforscht werden. Die Entfernung der Lichtquelle ist ohne wesentlichen Belang. Die violette Kaliflamme erscheint, durch ein blaues Kobaltglas gesehen, rotviolett, während die gelbe Natriumflamme dabei ausgelöscht wird. (Unterschied von Kalium und Natrium.)

Obwohl die Kalisalze als Nervenreizmittel unentbehrlich sind für das Leben der Pflanzen und der Tiere, sind die neutralen Kalisalze (Kaliumchlorid, Kaliumchlorat, Kaliumnitrat) in grösseren Mengen heftige Gifte (Herzgifte), welche um vieles giftiger wirken als die entsprechenden Natriumsalze.

Rubidium.*)

Rb.

Atomgewicht: Rb = 85,4.

Das Rubidium ist ein sehr allgemein verbreitetes, in der Natur aber nur in minimalen Mengen vorkommendes, dem Kalium sehr ähnliches Metall. Es wurde 1861 von Bunsen und Kirchoff durch die Spektralanalyse entdeckt. Es kommt vor im Lepidolith (Lithionglimmer, 0,05 % Rubidium), in den Mutterlaugen mancher Soolquellen, in der Holz-, Tabakasche, in den Stassfurter Abraumsalzen, welche die Quelle zur Herstellung der Rubidiumsalze bilden. Das Metall wird elektrolytisch aus geschmolzenem Rubidiumchlorid oder durch Reduktion des Karbonates mit Kohle hergestellt. Specifisches Gewicht 1,52. Charakteristisch ist das Spektrum des Rubidiums: 2 nebeneinander liegende rote und 2 violette Linien. Die gewöhnlichen Reaktionen lassen das Rubidium vom Kalium nicht unterscheiden. Der hauptsächlichste Unterschied ist der, dass das Rubidiumplatinchlorid noch schwerer in Wasser löslich ist als das Kaliumplatinchlorid, so dass durch Auskochen der Platinverbindungen mit Wasser das letztere in Lösung geht, während das Rubidiumsalz zurückbleibt. Dies ist der Ausgangspunkt der Darstellung der Rubidiumsalze. Das Rubidium ist ein silberweisses, leicht oxydierbares Metall. Es findet neuerdings in der Medizin als Rubidium-Ammonium-Bromid, $RbBr + 3NH_4Br$, und als Rubidiumjodid, Jodrubidium, RbJ (Rubidium jodatum) Anwendung. Es sind weisse, krystallinische, luftbeständige,

*) Von rubidus, dunkelrot (im Spektrum).

geruchlose Verbindungen, leicht in Wasser löslich. Die Rubidiumsalze wirken viel weniger giftig auf den Herzmuskel als die Kaliumsalze. Auch wirken die Rubidiumsalze prompter als die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze infolge des höheren Molekulargewichtes und der grösseren elektrolytischen Leitungsfähigkeit.*)

Caesium.**)

Cs.

Atomgewicht: Cs = 132,9.

Das Cäsium ist wie das Rubidium ein dem Kalium sehr ähnliches Metall und ein fast steter Begleiter des Rubidiums, mit dem es fast gleichzeitig entdeckt wurde. In dem seltenen Mineral Pollux befinden sich in Verbindung mit Kieselsäure und Aluminium 30 % Cäsium. Die Cäsiumverbindungen sind denen des Kaliums und Rubidiums ganz analog. Sie unterscheiden sich von denselben durch das Spektrum (2 blaue Linien), ferner durch die Löslichkeit des kohlensauren Cäsiums in absolutem Alkohol. Zur Trennung werden die gefällten Platinverbindungen des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, K_2PtCl_6, Rb_2PtCl_6 und Cs_2PtCl_6, in kohlensaure Salze übergeführt und hieraus das Cäsiumkarbonat mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Cäsium ist ein silberweises, leicht oxydierbares Metall, specifisches Gewicht 1,85. Es wird elektrolytisch aus dem Cäsiumcyanid hergestellt. Das Cäsiumbromid, CsBr, findet in der Medizin Anwendung.

Natrium.

Na.

Atomgewicht: Na = 23.

Das Natrium, welches gleich dem Kalium 1807 von Davy durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf Natriumoxyd zuerst dargestellt wurde, ist in der Natur sehr verbreitet, findet sich nicht frei, sondern in Verbindungen, besonders mit Chlor, in geringerer Menge mit Brom und Jod im Meerwasser, mit Borsäure verbunden als Borax und Boronatrocalcit, mit Salpetersäure verbunden als Chilisalpeter, als Karbonat in den Sodaseen Amerikas. Die am reichlichsten vorkommende Verbindung des Natriums ist das Chlornatrium (Kochsalz), welches sich in

*) Die chemische Reaktionsfähigkeit ist proportional der elektrolytischen Leitungsfähigkeit. Die Verhältniszahlen der elektrolytischen Leitungsfähigkeit geben an, mit welcher Geschwindigkeit sich die Salze unter den osmotischen elektrischen Einflüssen im Organismus verteilen und sind ein direktes Mass des Wirkungsgrades von Medikamenten, z. B. Molekulargewicht: Natrium: 23, Kalium: 39, Rubidium: 85,2 Elektrolytische Leitungsfähigkeit der Jodalkalien: Jodnatrium: 119,1 Jodkalium 140,7, Jodrubidium: 144,3.

**) Von caesius, himmelblau (im Spektrum).

grosser Menge abgelagert als Steinsalz, gelöst im Meerwasser findet. Abgesehen von dem Vorkommen in Salzsoolen, Mineralwässern, ist dasselbe fast in jedem Quellwasser in geringer Menge enthalten. Auch in vielen Mineralien, besonders kieselsauren Verbindungen, Natronfeldspat, dann mit Fluor verbunden im Kryolith, $AlFl_3.3NaFl$, findet es sich in grosser Menge. Deutschland ist an Kochsalz reicher als irgend ein anderes Land. Das Kochsalz ist das verbreitetste Salz im Tierkörper und kommt darin in allen Gewebsflüssigkeiten vor.

Ein Normalmensch von 70 kg Gewicht enthält ca. 70 g Natrium. In den Bewohnern der Erde sind ca. 115 Millionen kg Natrium vorhanden. In der täglichen Nahrung nehmen wir ca. 6 g Natrium in Form von Chlornatrium auf. Alle Ausscheidungsprodukte, z. B. Schweiss, Harn, enthalten reichliche Mengen Kochsalz. Die tägliche Ausscheidung des Kochsalzes durch den Harn beträgt ca. 16 g (= 6 g Natrium).

Während die Landpflanzen vorwiegend Kaliumsalze enthalten, herrschen bei den Seepflanzen die Natriumsalze vor. Das Natrium wird durch Erhitzen einer Mischung aus trockenem Natriumkarbonat mit Kohle oder einem Gemenge von Natriumhydrat mit Eisenkarbid*) bis zur Weissglut in eisernen Retorten erhalten, wobei das Natrium in Dampfform überdestilliert und in mit Petroleum beschickten Vorlagen aufgefangen und kondensiert wird. $Na_2CO_3 + 2C = 2Na + 3CO$. Es wird auch elektrolytisch dargestellt aus geschmolzenem Chlornatrium oder Natriumhydroxyd. Das Natrium ist dem Kalium sehr ähnlich, ein silberweisses Metall, oxydiert sich an der Luft, wobei es sich mit einer grauen Kruste von Natriumoxyd, Na_2O, bedeckt. Es schmilzt bei 95,6° C., verwandelt sich bei Rotglut in einen farblosen Dampf, der mit gelber Farbe brennt; specifisches Gewicht 0,98. Es lässt sich schneiden und zersetzt das Wasser in der Kälte unter Wasserstoffentwicklung (s. auch Wasserstoff). Der entwickelte Wasserstoff brennt im Gegensatze zu dem durch Kalium entwickelten Wasserstoff mit gelber Flamme (Natriumflamme).

Während sich der Wasserstoff bei Einwirkung des Kaliums auf Wasser selbst entzündet, ist der durch Natrium entwickelte Wasserstoff erst dann selbst entzündlich, wenn man das Natrium auf einer Stelle festhält, was geschieht, wenn man dasselbe auf angefeuchtetes Filtrierpapier bringt. Erst dann erreicht die frei werdende Wärme die Entzündungstemperatur des Wasserstoffes.

Das Natrium muss in sauerstofffreien Flüssigkeiten, z. B. Petroleum, Paraffinöl, aufbewahrt werden. Das Natriummetall wird vielfach angewandt, so zur Darstellung anderer Metalle, z. B. Aluminium, Magnesium, zur Darstellung vieler organischer Präparate u. s. w. Das Natrium bildet mit Sauerstoff das Natriumsuboxyd, Na_4O, das Natriumoxyd, Na_2O, und das Natriumsuperoxyd, NaO_2. Das Natriumsuboxyd ist ganz dem Kaliumsuboxyd ähnlich. Das Natriumoxyd bildet mit Wasser das Natriumhydroxyd, $NaOH$. — $Na_2O + H_2O = 2NaOH$. Das

*) Eisenkarbid, FeC_2, wird dargestellt durch Erhitzen von Eisenoxyd mit Teer. (Reduktion und Kohlung.)

Natriumhydroxyd,

Molekulargewicht: NaOH = 40,

auch Ätznatron, Natronhydrat, Laugenstein, Seifenstein, Sodastein, kaustische Soda, Natrium hydricum, Natrium causticum genannt, spielt in der Industrie eine bedeutende Rolle und wird hergestellt durch Kochen einer verdünnten Sodalösung mit Kalkmilch. $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$.

Die Lösung darf nicht zu konzentriert sein, da sonst der umgekehrte Prozess stattfindet. Im grossen wird entweder die Sodarohlauge (weisses Ätznatron) oder die Sodamutterlauge (gelbes Ätznatron) diesem Prozess unterworfen (kaustiziert), die Lösung eingedampft, geschmolzen und in Formen gegossen. Auch wird jetzt direkt bei der Sodafabrikation der Mischung aus Natriumsulfat, Kohle und Kalkstein mehr Kohle zugesetzt und so direkt Ätznatron gewonnen.

Das Ätznatron bildet eine weisse, harte, krystallinische Masse, die an der Luft Wasser und Kohlensäure anzieht, feucht wird und sich mit einer weissen Schichte von Natriumkarbonat überzieht. Es muss daher, ebenso wie seine Lösung, vor Luft und Feuchtigkeit geschützt und in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt werden. Das im Handel vorkommende, in eisernen Trommeln eingeschlossene Ätznatron (kaustische Soda) löst sich wegen seiner Dichte schwierig in Wasser. Am besten wird dasselbe behufs Herstellung einer Lösung mit Dampf ausgeblasen. Es kommt jetzt auch in Pulverform in zugelöteten eisernen Fässern in den Handel. Das Ätznatron kommt in verschiedenen Reinheitsgraden mit verschiedenem Gehalte an Ätznatron im Handel vor. Die gewöhnliche kaustische Soda enthält 50—90 % Natriumhydroxyd. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen sind Natriumkarbonat, Natriumsulfat und Natriumchlorid. Zu chemischen Zwecken hat man ein reineres Produkt, welches entweder durch Reinigen des gewöhnlichen Ätznatrons mit Alkohol, worin sich nur das Natriumhydroxyd löst, oder durch Darstellung aus reiner Sodalösung mit Kalk oder Baryt hergestellt wird, Natrium causticum alcohole depuratum. Die Wertbestimmung des Ätznatrons zerfällt in die Bestimmung der Gesamtalkalinität und des Ätznatrongehaltes.

Im deutschen Handel wird nur das als Ätznatron, nicht aber das als Natriumkarbonat vorhandene Natrium gerechnet, aber ausgedrückt in Prozenten Karbonat. Ein Ätznatron des Handels enthält z. B. 89,6 % Natriumhydroxyd, 2,4 % Natriumkarbonat, 3,9 % Chlornatrium, 3,4 % Natriumsulfat. Die kaustische Soda wird im Handel nach Graden verkauft und zwar nach deutschen Graden, welche die dem vorhandenen Ätznatron entsprechende Menge Natriumkarbonat in Prozenten ausdrücken, und englischen Graden, welche die Prozente an Natriumoxyd, Na_2O, darstellen.

Die Lösung des Ätznatrons in Wasser heisst Natronlauge. Dieselbe ist mit verschiedenem Gehalte im Handel. Für chemische Zwecke benützt man eine reine Natronlauge, Liquor natrii caustici puri.

Volumen, Gewicht und Gehalt der Natronlauge bei 15° C.:

Vol. Gewicht.	Prozent NaOH.	Vol. Gewicht.	Prozent NaOH.
1,115	10	90	26
126	11	1,300	27
37	12	10	28
48	13	21	29
59	14	32	30
70	15	43	31
81	16	57	32
92	17	63	33
1,202	18	74	34
13	19	84	35
25	20	95	36
36	21	1,405	37
47	22	15	38
58	23	26	39
69	24	37	40
79	25		

Das Ätznatron wird in ausgedehntem Masse angewandt, besonders in der Seifenfabrikation, in der Textilindustrie, zur Vorbereitung, Entfettung der Fasern zur Bleiche, zum Reinigen des Rohpetroleums, der Karbolsäure, zur Herstellung von Wasserglas, Fabrikation der Holzcellulose für die Papierfabrikation, indem das Ätznatron die inkrustierte Substanz löst, in der Farbenfabrikation, Fabrikation des Alizarins, Resorcins u. s. w., in der Chemie als starke Base, zur Herstellung von Metallhydroxyden, als Reinigungsmittel, Lösungsmittel für Fette und Harze, z. B. zur Entfernung alter Anstriche, Polituren u. s. w. Das Ätznatron, eine der stärksten Basen, hat sehr ätzende Eigenschaften und wirkt durch Zerstörung alles Organischen giftig. Es haftet, auf die Haut gebracht, lange an derselben und wird davon am besten durch Waschen mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Essigsäure) entfernt.

Natriumsuperoxyd,

Natriumperoxyd, Natrium superoxydatum, Na_2O_2,

entsteht beim Erhitzen von Natrium oder Natriumoxyd in trockener Luft oder Sauerstoffgas. Es wird jetzt im grossen hergestellt, indem das metallische Natrium direkt durch Zuführung von trockener, kohlensäurefreier Luft oxydiert wird. Das Natriumsuperoxyd ist ein weissgelbliches Pulver, wird beim Erhitzen vorübergehend gelb, giebt selbst beim Schmelzen keinen Sauerstoff ab. An der Luft zerfliesst es, beim Lösen in Wasser entwickelt sich viel Wärme, wobei Sauerstoff unter lebhaftem Aufbrausen entweicht.

Bei Herstellung von Lösungen des Natriumsuperoxydes muss daher zur Vermeidung dieses Sauerstoffverlustes das Natriumsuperoxyd in sehr kleinen Portionen nach und nach in kaltes, am besten mit Eis gekühltes Wasser unter beständigem Rühren eingetragen werden.

Während das Natriumsuperoxyd an und für sich keinerlei Gefahr in sich birgt, kann es in Berührung mit organischen Körpern, z. B. in Papier eingewickelt, Entzündung derselben veranlassen infolge seiner Oxydationswirkung. Dasselbe ist auch der Fall, wenn Natriumsuperoxyd, mit fein verteilten Metallen gemischt, befeuchtet wird.

Natriumsuperoxyd, z. B. mit Aluminiumpulver gemischt, entzündet sich bei Zugabe auch nur eines Tropfens Wasser unter Entwicklung einer sehr hohen Temperatur.

Das Natriumsuperoxyd enthält 41,02 % Sauerstoff, wovon die Hälfte, also 20,51 % abgegeben und zu Bleichzwecken verwendet werden können. Die direkte Bleichwirkung dieses Körpers beruht auf der leichten Abgabe von Sauerstoff, seiner wässerigen Lösung (beginnt schon beim leichten Erwärmen derselben) und zwar von Sauerstoff im Entstehungsmomente, wobei die freien, sehr wirksamen Sauerstoffatome vor ihrer Vereinigung zu Sauerstoffmolekülen zur Wirkung kommen. Setzt man der Lösung des Natriumsuperoxydes verdünnte Säuren zu, so entsteht unter Bildung der entsprechenden Natriumsalze Wasserstoffsuperoxyd, $Na_2O_2 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O_2$. In der verdünnten, wässerigen Lösung des Natriumsuperoxydes befinden sich ebenfalls durch den Zerfall des Salzes Wasserstoffsuperoxyd und Ätznatron. Aus Natriumsuperoxyd erhält man das 14fache seines Gewichtes 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung.

Wenn zu Bleichzwecken das in der Lösung entstehende Ätznatron hinderlich ist, so wird dasselbe durch verdünnte Schwefelsäure neutralisiert oder durch Umsetzung mit Magnesiumsulfat entfernt. Dies ist notwendig bei der Bleicherei (Wolle, Seide, Baumwolle u. s. w.), da viele Stoffe, so die Cellulose, auch die tierischen Fasern, durch das Ätznatron stark angegriffen werden. Bei der Anwendung von Magnesiumsulfat entsteht Magnesiumsuperoxyd, welches ebenfalls eine sehr günstige Bleichwirkung ausübt. $Na_2O_2 + MgSO_4 = MgO_2 + Na_2SO_4$. Zu diesen Zwecken kommt im Handel schon eine fertige Mischung von Natriumsuperoxyd (1 Teil) und entwässertem Magnesiumsulfat (3 Teile) unter dem Namen Oxygenpulver vor. Auch Stroh, Bast und Holz werden nach dem Behandeln mit kochender Sodalösung mittels Natriumsuperoxyd unter gleichzeitiger Anwendung von Oxalsäure gebleicht. Eine Bleichlösung mittels Schwefelsäure wird hergestellt, indem in eine Mischung von 100 l Wasser und 1,5 kg konzentrierter Schwefelsäure langsam 1 Kilo Natriumsuperoxyd eingestreut, und dann 1 Kilo Wasserglaslösung zugesetzt wird. Bei Anwendung von Natriumsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd dürfen nur Gefässe aus Thon, Holz, Glas, Porzellan, nicht aber Metallgefässe verwendet werden.

Natriumchlorid,

Chlornatrium, Natrium chloratum, Kochsalz.

Molekulargewicht: $NaCl = 58{,}5$.

Das Kochsalz ist das verbreiteste Natriumsalz. Es ist in der Erdrinde, in den Quell- und Mineralwässern, besonders im Meerwasser (2,7—3,2 %) in grosser Menge vorhanden. Man findet es ferner in grossen Salzablagerungen, besonders in Deutschland (Stassfurt), Galizien u. s. w. Es wird entweder direkt als Steinsalz gefördert, oder es wird ein Schacht getrieben, und durch Pumpwerke die salzhaltige Lösung zu Tage gefördert. Wie diese werden auch natürlich zu Tage tretende Salzlösungen (Soole) verarbeitet. Deutschland ist das kochsalzreichste Land. Zur Gewinnung und Reinigung des Kochsalzes werden die Salzlösungen, die Soolen, auch das Meerwasser konzentriert und von den das Kochsalz begleitenden Salzen befreit. Es geschieht dies entweder durch freiwillige Verdunstung durch die Sonnenwärme (beim Meerwasser) oder

durch Gradierwerke. Bei letzteren tropft die Lauge über lange, aus Balken aufgeführte, mit Dornreisig angefüllte Gerüste, verdunstet infolge der grossen Oberfläche schnell, worauf sich unten eine kochsalzreiche Soole ansammelt, welche eingedampft wird (Sudsalz). Hierbei scheiden sich während des Eindampfens die kohlensauren und schwefelsauren Salze eher aus als das Kochsalz. Die davon befreite Lauge wird weiter eingedampft, bis sich nun der grösste Teil des Kochsalzes ausscheidet, während in der Lauge Chlormagnesium, Chlorcalcium, Jodkalium, Bromkalium, Jodnatrium, Bromnatrium als sehr leicht lösliche Salze verbleiben (Mutterlauge), die dann zu Badezwecken und zur Bereitung von Jod und Brom dient.

Auch wird das Meerwasser durch Gefrieren konzentriert, indem sich hierbei zuerst reines Eis ausscheidet; die konzentrierte Salzlauge wird dann ebenfalls eingesotten.

Der an den Gradierwerken entstehende Absatz besteht aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, schwefelsaurem Kalk (Gips und Eisenoxyd). Das Kochsalz des Handels ist nicht ganz rein und enthält z. B. 95,07 Chlornatrium, 0,22 Magnesiumchlorid, 0,27 Calciumsulfat, 0,36 Magnesiumsulfat, 1,42 % gebundenes Wasser und 2,26 % Feuchtigkeit. Infolge des Gehaltes an Chlormagnesium wird das Kochsalz leicht feucht. Ganz reines Kochsalz ist nicht hyroskopisch. Chlornatrium wird auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des Kalisalpeters aus Natriumsalpeter und Chlorkalium gewonnen. Viehsalz ist ein unreines Kochsalz, ist als solches von der Besteuerung befreit, dient besonders für Düngzwecke und die chemische Industrie und wird für diese Zwecke mit Eisenoxyd denaturiert d. i. für Genusszwecke untauglich gemacht. Das Kochsalz krystallisiert aus Wasser in durchsichtigen Würfeln, specifisches Gewicht 2,13. Es schmilzt bei 851° C., verdampft in der Weissglut. Es löst sich in kaltem Wasser in fast gleicher Menge als im heissen, und zwar nehmen 100 Teile Wasser 36 Teile Chlornatrium auf; eine gesättigte Kochsalzlösung enthält 26 % Chlornatrium. In Alkohol und Äther ist das Kochsalz unlöslich. Das Chlornatrium enthält kein Krystallwasser, meist aber in den kleinen Salzwürfelchen mechanisch eingeschlossenes Wasser, das beim Erhitzen unter Verknistern entweicht. Aus einer konzentrierten Kochsalzlösung scheidet Chlorwasserstoffgas reines Chlornatrium aus, indem die begleitenden Salze in Salzsäure löslich, das Kochsalz dagegen darin unlöslich ist (Herstellung von chemisch reinem Kochsalz). Das Kochsalz ist ein Genussmittel; seine wichtige Rolle besteht in der Beförderung der Absonderung der Verdauungssäfte.

Das Bedürfnis nach Kochsalz tritt namentlich bei Pflanzenkost auf, da die Vegetabilien im Verhältnis zu den Natriumsalzen eine viel grössere Menge Kaliumsalze enthalten, und letztere durch Umsetzung mit den Natriumsalzen der Körpersäfte eine erhöhte Ausfuhr von Natriumsalzen aus dem Körper bewirken, welche durch Zufuhr von Kochsalz wieder ersetzt werden müssen. Das Steinsalz, welches fast reines Kochsalz ist und nur sehr geringe Mengen Chlormagnesium und Chlor-

calcium enthält, kann infolge seiner grossen Härte nicht als Küchensalz, sondern nur als Industriesalz Verwendung finden. Das gewöhnliche Tafelsalz wird fast ausschliesslich aus Soole und Meerwasser hergestellt. In England kommt das Tafelsalz in weissen, hart gepressten Stücken in den Handel, wovon durch Reiben der Salzbedarf entnommen wird.

Der Mensch nimmt im Tage ca. 12—20 g Kochsalz zu sich, pro Kopf im Jahre also 5—7 Kilo. Ausser als Genussmittel dient das Kochsalz als Konservierungsmittel (Einsalzen) infolge seiner fäulniswidrigen Eigenschaften.

Das Salz wirkt hierbei hauptsächlich wasserentziehend, begünstigt die Lösung der Globuline und bewirkt auch die Überführung löslichen Eiweisses in die unlösliche Modifikation. Ferner dient es als Viehsalz, zur Sodafabrikation, Seifenfabrikation (Aussalzen), in der Metallurgie, Lederfabrikation, zum Glasieren der Thongefässe u. s. w.

Natriumbromid,

Bromnatrium, Natrium bromatum, NaBr,

findet sich im Meerwasser und vielen Mineralquellen; ein neutrales, weisses, hygroskopisches Salz, in Wasser leicht, in Weingeist nicht löslich. Die Herstellung des Natriumbromides ist ganz analog derjenigen des Kaliumbromides. Anwendung hauptsächlich in der Medizin, wie das Bromkalium.

Natriumjodid,

Jodnatrium, Natrium jodatum, NaJ,

weisses, neutrales, hygroskopisches Salz, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Herstellung wie bei Jodkalium. Anwendung in der Medizin ähnlich wie das Kaliumjodid.

Natriumchlorat,

chlorsaures Natrium, Natrium chloricum, $NaClO_3$,

wird dargestellt wie das chlorsaure Kalium oder, da die Trennung vom Natriumchlorid wegen der Leichtlöslichkeit des Natriumchlorates schwieriger ist, durch Sättigen von Chlorsäure mit Natriumkarbonat oder durch Zersetzen von saurem weinsaurem Natrium mit Kaliumchlorat. Weisse in Wasser, leicht lösliche Krystalle. Es wird an Stelle des chlorsauren Kaliums, da man konzentrierte Lösungen anwenden kann, besonders in der Kattundruckerei als oxydierendes Mittel bei der Erzeugung von Anilinschwarz angewendet.

Natriumhypochlorit,

unterchlorigsaures Natrium, Natrium hypochlorosum, liquor natrii hypochlorosi, Eau de Labarraque.

Herstellung und Anwendung wie das Kaliumhypochlorit (s. d.).

Natriumsulfat,

schwefelsaures Natrium (neutrales oder sekundäres Natriumsulfat, Glaubersalz), Natrium sulphuricum, $Na_2SO_4 + 10 H_2O$.

Das schwefelsaure Natrium kommt im Meerwasser, in vielen Mineralwässern, Salzsoolen, auch in Salzablagerungen, besonders in Spanien vor. Man erhält es aber in grosser Menge als Zwischenprodukt bei der Sodafabrikation durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz. $2 NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2 HCl$, wobei Salzsäure als Nebenprodukt entsteht; auch durch Umsetzung von Kochsalz mit Magnesiumsulfat aus den Stassfurter Abraumsalzen. Das Natriumsulfat krystallisiert in monoklinen Prismen von salzig-bitterem Geschmacke mit 10 Molekülen Krystallwasser. An der Luft werden die Krystalle unter teilweiser Abgabe des Wassers weiss (verwittern) und zerfallen zu einem weissen Pulver (Natrium sulphuricum siccum oder dilapsum). Während die Löslichkeit der meisten Salze in Wasser mit der Temperatur des Lösungsmittels zunimmt, bildet das Natriumsulfat eine Ausnahme, indem es am reichlichsten in Wasser von 33° C. löslich ist. 100 Teile Wasser lösen bei 18° C. 48 Teile, bei 33° C. 327 Teile und bei 50° C. 263 Teile Natriumsulfat.

Dieses eigentümliche Verhalten rührt davon her, dass das Salz über 33° C. eine Dissociation in wasserärmeres Natriumsulfat, $Na_2SO_4H_2O$, und Wasser erleidet, welches Salz in Wasser weniger löslich ist als das normale Natriumsulfat.

Das Glaubersalz bildet übersättigte Lösungen, indem eine bei 33° C. gesättigte Lösung ohne weiteres beim Erkalten nicht krystallisiert. Das ist erst der Fall, wenn in die Glaubersalzlösung Glaubersalzkrystalle, Glassplitter u. s. w. eingeworfen werden. Bei der Krystallisation wird eine bedeutende Wärmemenge frei.

Die ausgedehnteste Verwendung findet das Glaubersalz zur Herstellung von Soda, in der Glasindustrie (Krystallglas, Spiegelglas), wozu ein eisenfreies Salz nötig ist, ferner in der Wollfärberei, indem es, der Farbflotte zugesetzt, ohne weitere Einwirkung auf die Farben den Kochpunkt der Lösung erhöht und so bei einer höheren Temperatur zu färben gestattet. In der Medizin wird es als Abführmittel angewendet.

Natriumbisulfat,

saures oder primäres schwefelsaures Natrium, doppelschwefelsaures Natrium, Natrium bisulphuricum, $NaHSO_4$.

Dieses Salz bildet sich bei der Einwirkung von einem Molekül Schwefelsäure auf 1 Molekül Chlornatrium, $NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$, ebenso bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf neutrales Natriumsulfat, $SO_4H_2 + Na_2SO_4 = 2 SO_4HNa$. Man erhält es als Nebenprodukt bei der Darstellung der Salpetersäure aus Natronsalpeter; ein weisses, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser. Die Lösung rötet Lakmuspapier, bläut aber nicht Kongopapier (sofern keine freie Schwefelsäure vorhanden ist). Beim Erhitzen geht

es in Pyrosulfat über; letzteres zerfällt bei weiterem Erhitzen in Schwefelsäureanhydrid und Natriumsulfat. $2 NaHSO_4 = S_2O_7Na_2 + H_2O$. $S_2O_7Na_2 = SO_3 + Na_2SO_4$. Natriumbisulfat dient daher zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, ferner in der Färberei als Weinsteinersatz (Weinsteinpräparat), z. B. bei Chromseide, auch in der Wollfärberei zu sauren Flotten, wo die Schwefelsäure zu stark wirken würde.

Das Natriumbisulfat muss aus den Geweben nach dem Färben gut ausgewaschen werden, da beim Zurückbleiben in denselben dieses Reizwirkungen auf die Haut, mit der die Gewebe in Berührung kommen, auch Einwirkungen auf Metalle (z. B. unechte Goldgespinste) ausüben würde.

Natriumsulfit,

schwefligsaures Natrium, Natrium sulphurosum, $Na_2SO_3 + 7 H_2O$.

wird dargestellt durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Natriumkarbonat oder Natriumhydroxydlösung; es krystallisiert in wasserhellen, monoklinen Krystallen, in Wasser leicht löslich. Aus der heissen Lösung scheidet sich das Salz wasserfrei aus. Im Handel kommt es in sehr verschiedenen Reinheitsgraden, d. h. mit sehr verschiedenem Gehalte an reinem Natriumsulfit, meist 80—90 %, vor. An der Luft geht das Salz und seine Lösung nach und nach in schwefelsaures und basisch-unterschwefelsaures Natrium (Zwischenprodukt) über, welche Salze, abgesehen von einem etwaigen Gehalte von der Bereitung herrührenden Natriumkarbonates die Hauptverunreinigung dieses Salzes bilden. Im Handel kommt auch das wasserfreie Salz vor.

Durch gelinde wirkende Oxydationsmittel geht das Natriumsulfit in unterschwefelsaures Natrium über, so z. B. beim Kochen mit Bleisuperoxyd, $2 Na_2SO_3 + O = N_2S_2O_6 + Na_2O$.

Das Natriumsulfit wird in grosser Menge in der Photographie angewandt, indem es, den organischen, leicht oxydablen Entwicklungssubstanzen (Pyrogallussäure, Hydrochinon u. s. w.) zugesetzt, deren Oxydation an der Luft verzögert, dieselben haltbarer macht, indem es sich selbst oxydiert. Das Salz ist geruchlos und neutral. Mit Säuren entwickelt es Schwefeldioxyd. Auch dient es zum Konservieren der Zuckersäfte und des in der Weissgerberei angewandten Eigelbes.

Natrium-di-meta- oder Pyrosulfit, $Na_2S_2O_5$.

Es wird durch Einleiten von schwefliger Säure in heisse konzentrierte Sodalösung erhalten. Hauptsächliche Anwendung in der Färbereitechnik und in der Photographie.

Natriumbisulfit,

primäres, saures oder doppelschwefligsaures Natrium, Natrium bisulphurosum, $NaHSO_3$.

Man erhält es durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Natriumsulfitlösung bis zur vollständigen Sättigung. Es bildet kleine, prismatische Krystalle von starkem Geruche nach

Schwefeldioxyd. Im Handel ist es auch in konzentrierter Lösung mit ca. 40 % $NaHSO_3$. Dieses Salz dient wie das neutrale Salz in der Photographie, ferner in der Bleicherei als Antichlor zur Entfernung der letzten Spuren Chlor in den mit Chlor gebleichten Stoffen, indem es durch das Chlor in Natriumbisulfat übergeht und so das Chlor unschädlich macht. $NaHSO_3 + 2\,Cl + H_2O = NaHSO_4 + 2\,HCl$. Ferner dient es als Bisulfitküpe, zur Herstellung von Hydrosulfit, als Bleichmittel, ferner zur Reduktion des auf mit Kaliumpermanganat gebleichten Stoffen (z. B. Schwämmen) abgelagerten Mangansuperoxydes. $MnO_2 + NaHSO_3 = MnO + NaHSO_4$. In der Druckerei dient es als Lösungsmittel für viele Farben (Fuchsin, Coeruleïn, Alizarin), in der Bleicherei wird es an und für sich oder auch mit Säuren versetzt, wobei es Schwefeldioxyd entwickelt, verwendet. Es dient zum Bleichen und Waschen der Wolle, als Konservierungsmittel, z. B. zum Ausspülen der Wein- und Bierfässer an Stelle des Schwefeldioxydes (s. auch Calciumbisulfit) u. s. w.

Natriumthiosulfat,

Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natrium, Natrium sub- oder hyposulphurosum, Antichlor (Fixiersalz, Fixiernatron).

$$Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O.$$

Dieses Salz wird erhalten beim Kochen einer Lösung von Natriumsulfit mit Schwefelblumen, $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$. Es wird in grosser Menge aus dem bei der Sodafabrikation als Nebenprodukt auftretenden Calciumsulfuret erhalten durch Behandeln mit Schwefeldioxyd und Umsetzung des entstandenen Calciumhyposulfites mit Natriumsulfat. Es bildet grosse, luftbeständige, wasserhelle Prismen, welche sich leicht (170:100) in Wasser lösen. Vorsichtig erhitzt, verliert es sein Krystallwasser; bei starkem Erhitzen zerfällt es in Natriumsulfit und einfach Schwefelnatrium. Säuren zersetzen die Lösung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. Hierdurch wird die Lösung milchig getrübt. $Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SO_2 + S + H_2O$. Es findet vielfache und ausgedehnte Verwendung als Antichlor zur Entfernung des überschüssigen Chlors bei der Chlorbleiche (z. B. Papierfabrikation), indem es sich mit Chlor und Wasser zu Salzsäure und Natriumbisulfat umsetzt. $Na_2S_2O_3 + 8\,Cl + 5\,H_2O = 2\,NaHSO_4 + 8\,HCl$. Vielfache Anwendung findet es in der Photographie (Fixiernatron, Fixiersalz), indem es die Silberhaloidsalze: Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber leicht löst und somit aus der entwickelten Platte das überschüssige, unzersetzt gebliebene Silbersalz auszieht.

Hierbei bildet sich ein leicht lösliches Doppelsalz, bei Anwendung genügender Mengen des Fixiernatrons: $Ag_2S_2O_3.2\,Na_2SO_3$. Ist nicht genügend Natriumhyposulfit vorhanden, so bildet sich eine unlösliche Verbindung, $Na_2S_2O_3Ag_2S_2O_3$, welche im Bilde verbleibt und sich mit der Zeit in schwarzes Schwefelsilber verwandelt (Vergilben der Siberbilder). $Na_2S_2O_3.Ag_2S_2O_3 + H_2O = Na_2S_2O_3 + Ag_2S + H_2SO_4$.

Jodlösung wird von Natriumhyposulfit unter Bildung von Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium sofort entfärbt. $2\,S_2O_3Na_2 + J_2 = S_4O_6Na_2 + 2\,NaJ$ (Entfernung von Jodflecken).

Das Natriumhyposulfit findet vielfache Anwendung in der analytischen Chemie (Jodometrie), Metallurgie, zur Silbergewinnung, zur Herstellung des Antimonzinnobers, in der Anilinfarbenfabrikation, zur Herstellung von Wärmeflaschen, indem es, in seinem Krystallwasser geschmolzen, beim Krystallisieren wieder Wärme abgiebt, zu Zündmassen (Blei- und Kupfersalz), in der Färberei, beim Färben der Wolle mit Eosin, als Schwefelbeize für Malachitgrün, an Stelle der Soda zur Wäschereinigung u. s. w.

Natriumkarbonat,

(normales oder neutrales) kohlensaures Natrium, sekundäres Natriumkarbonat, Natrium carbonicum, Soda.

Molekulargewicht: $Na_2CO_3 + 10\,H_2O = 286$.

Dieses wichtige Salz kommt in der Natur vielfach verbreitet vor in Quellen und Mineralwässern, in den sogenannten Natronseeen Ägyptens, in Auswitterungen der Erde (Ungarn, Afrika) und in den Bestandteilen der Asche der Meerpflanzen (Algen, Tange), aus welcher es früher fast ausschliesslich gewonnen wurde (Varek, Kelp).

Die Seepflanzen assimilieren Natronsalze, während die Landpflanzen hauptsächlich Kalisalze aufnehmen.

Gegenwärtig wird die Soda in ungeheurer Menge hauptsächlich nach 2 Verfahren aus dem Kochsalz hergestellt:

1) Verfahren von Leblanc. — Hierbei wird das Kochsalz mittels Schwefelsäure in den Sulfatöfen zersetzt, wobei einerseits Natriumsulfat entsteht, während Salzsäuregas entweicht, welches, in Wasser geleitet, die käufliche Salzsäure giebt. Das Natriumsulfat wird dann durch Glühen mit überschüssigem Calciumkarbonat und Kohle in Flammenöfen (Sodaöfen) in Natriumkarbonat übergeführt. $2\,NaCl + SO_4H_2 = 2\,HCl + Na_2SO_4$; $Na_2SO_4 + C_4 = Na_2S + 4\,CO$; $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$. Die erhaltene Schmelze der Rohsoda wird durch Auslaugen von Calciumsulfid (bezw. Calciumoxysulfid, $CaO + 2\,CaS$, sogenannter Sodarückstand) getrennt. Die Sodalauge scheidet beim Eindampfen sogenanntes Sodasalz aus, $Na_2CO_3H_2O$ (dieses kommt in Amerika direkt in den Handel), welches, durch Erhitzen in Flammenöfen wasserfrei gemacht, die sogenannte calcinierte Soda darstellt. Durch Lösen und Krystallisieren erhält man dann die gewöhnliche Soda, die Krystallsoda, $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$, in grossen, durchsichtigen, monoklinen Prismen. Die Salzsäure, welche als Nebenprodukt auftritt, wird teils zur Chlorkalkfabrikation verwendet, teils als solche in den Handel gebracht. Aus dem Calciumoxysulfid wird der Schwefel wieder gewonnen (Regenerationsschwefel) oder auch nach der Oxydation der in grossen Haufen geschichteten Rückstände auf Natriumthiosulfat verarbeitet (s. d.). Ein Vorteil des Leblanc'schen Prozesses ist die gleichzeitige Salzsäuregewinnung.

2) Verfahren von Solvay (Ammoniaksoda-Prozess). Dieses in neuerer Zeit sehr entwickelte Verfahren gründet sich auf die Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumbikarbonat, wobei einerseits Natriumbikarbonat, andererseits Chlorammonium entsteht. $NaCl + NH_4.HCO_3 = NH_4Cl + NaHCO_3$. Die Kochsalzlösung wird mit Ammoniak versetzt, hierauf Kohlendioxyd eingeleitet. Das ausgeschiedene Natriumbikarbonat wird abgepresst, getrocknet und schwach geglüht, wobei es in Natriumkarbonat übergeht. $2 NaHCH_3 = NaCO_3 + CO_2 + H_2O$. Die entweichende Kohlensäure dient wieder zur Herstellung neuer Mengen Ammoniumbikarbonates bezw. Natriumbikarbonates. Das als Nebenprodukt entstehende Chlorammonium liefert, mit Kalk zersetzt (s. bei Ammoniak) wieder Ammoniakgas. Es ist dies also ein kontinuierlicher Prozess. Als einziges lästiges Nebenprodukt ergeben sich zuletzt grosse Mengen Calciumchlorid, welches teilweise zur Chlorgewinnung verwendet wird.

Auch aus Kryolith wird Soda gewonnen, indem derselbe mit Kalk geglüht, und die erhaltene Schmelze mit Kohlensäure behandelt wird. $(AlFl_3 3 FlNa)_2 + 6 CaO = 6 CaFl_2 + Al_2O_3 + 3 Na_2O$. Das lösliche Aluminiumnatrium wird mit Kalkofengas (Kohlensäure) zersetzt, wobei sich unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd, $Al_2(OH)_6$, Natriumkarbonat bildet. Das Aluminiumhydroxyd wird auf Aluminiumsulfat verarbeitet (s. d.).

Soda wird in neuester Zeit auch auf elektrolytischem Wege dargestellt. Die krystallisierte Soda enthält 62,8 % Wasser und 37,2 % Natriumkarbonat. Die Sodakrystalle verwittern an der Luft und schmelzen bei 50° C. in ihrem Krystallwasser. Bei dieser Temperatur verlieren sie, indem sie in ein weisses Pulver übergehen, 8 Moleküle Wasser. Vollständig wasserfrei wird das Natriumkarbonat erst beim Erhitzen auf 100° C. Es lösen sich 15 Teile Soda in 100 Teilen Wasser bei 0°, dagegen 138 Teile Soda in 100 Teilen Wasser bei 38° C. Bei höherer Temperatur nimmt die Löslichkeit, wie beim Glaubersalz, ab. (Bildung weniger löslicher Hydrate.) Die Lösung der Soda reagiert stark alkalisch, fällt aus Metallsalzlösungen unlösliche Karbonate und entwickelt beim Zersetzen mit Säuren Kohlensäure. In Weingeist ist Soda unlöslich, ihr Geschmack ist laugenhaft. Auch die Salze der alkalischen Erden und Erden werden durch Sodalösung gefällt, Gipslösung wird durch Soda umgesetzt in sich ausscheidenden kohlensauren Kalk und in Lösung bleibendes schwefelsaures Natrium (Weichmachen des Wassers und Reinigen von Kesselspeisewasser). Während die krystallisierte Soda an trockener und warmer Luft verwittert und in Pulver zerfällt (Natrium carbonicum siccum oder dilapsum), zieht die calcinierte Soda umgekehrt Feuchtigkeit aus der Luft an und backt zu festen Stücken zusammen. Die krystallisierte Soda löst sich leichter als die calcinierte Soda in Wasser und ist reiner. Sie ist frei von Eisenoxyd, Ätznatron und in Wasser unlöslichen Substanzen, welche die gewöhnliche Verunreinigung der calcinierten Soda bilden.

Gute Soda soll nicht über 0,5 % in Wasser unlösliche und nicht über 0,1 % in Salzsäure unlösliche Körper, ferner nicht mehr als 0,02 % Eisenoxyd enthalten. Natriumsulfat ist in der Leblanc-Soda bis zu 1 %, in der Ammoniaksoda bis zu 0,1 % enthalten. Dagegen enthält die Ammoniaksoda bis zu 2 % Kochsalz, welches in der Leblanc-Soda nur bis zu 0,5 % enthalten ist. Die calcinierte Soda enthält meist etwas Ätznatron, welcher Gehalt schädlich ist für ihre Anwendung in der Wollwäscherei, da das Natriumhydroxyd die Wollfaser löst. Dagegen wirkt in der Baumwollwäscherei ein Ätznatrongehalt eher günstig. Die calcinierte Soda des Handels genügt übrigens zu den meisten technischen Verwendungen.

Rührt man calcinierte Soda mit ungefähr dem gleichen Gewichte Wasser an, so erhält man einen Brei, welcher beim Rühren zu einem Krystallpulver erstarrt. In Formen gegossen werden die verschiedenartigsten Fabrikate für den Kleinhandel dargestellt. Die wasserfreie Soda schmilzt bei 1098° C. Zu chemischen Zwecken wird die Soda durch öfteres Umkrystallisieren gereinigt (Natrium carbonicum purum).

In Amerika kommt unter dem Namen Krystallkarbonat feinkörnige Soda mit einem Molekül Wasser, $Na_2CO_3.H_2O$ (17 % Wasser, 83 % Na_2CO_3) in den Handel. Diese fällt beim Eindampfen der Sodalauge in der Hitze heraus, löst sich leichter als calcinierte Soda in Wasser und verwittert nicht wie die krystallisierte Soda.

Die Gehaltsbestimmung der Soda geschieht auf alkalimetrischem Wege (s. Pottasche). Der Gehalt wird stets auf wasserfreie Substanz bezogen. Im Sodahandel wird der Gehalt nach Graden angegeben.

Diese Grade haben in verschiedenen Ländern verschiedene Bedeutung. In Deutschland ist 1 Grad = 1 % wasserfreies Natriumkarbonat; in Frankreich ist 1 Grad = 1 % an Natriumoxyd (Na_2O zu 31), in England ist 1 Grad = 1 % an Natriumoxyd, wobei Na_2O zu 32 gerechnet wird. Descroizille'sche Grade geben an, wie viel Gewichtsteile Schwefelsäure von 100 Teilen Soda neutralisiert werden. Im besten Falle kann die krystallisierte Soda 21,8 Teile Natriumoxyd, die calcinierte Soda 58,5 % Natriumoxyd enthalten. Ergiebt eine Soda einen höheren Gehalt, so enthält sie Ätznatron.

Bei Preisangeboten von Soda wie überhaupt von Chemikalien können die Preise nur mit Rücksicht auf den Gehalt verglichen werden, was wohl zu berücksichtigen ist.

Z. B. eine calcinierte Soda kostet per Kilo 32 Pfg.; sie enthält 71,3 % Natriumkarbonat; es kostet das Kilo Natriumkarbonat also 44,8 Pfg.; oder eine calcinierte Soda kostet per Kilo 40 Pfg., Gehalt 24,4 % Natriumkarbonat, kostet in Wirklichkeit das Kilo Natriumkarbonat 1,64 Mk.

Hauptverwendung findet die Soda in der Seifenfabrikation (harte Seifen) zur Herstellung der zur Verseifung nötigen Ätznatronlauge (Soda verseift die Fette nicht, emulsioniert nur), in der Glasfabrikation, in der Wäscherei als Reinigungsmittel, zum Weichmachen des Wassers, in der Bleicherei zur Vorbereitung von Fasern, Stroh u. s. w. zur Bleiche, in der Färberei zur Herstellung von Natriumsalzen u. s. w.

Natriumbikarbonat,

(Mononatriumkarbonat, primäres oder saures Natriumkarbonat, doppelkohlensaures Natrium, Natrium bicarbonicum.

Molekulargewicht: $NaHCO_3 = 84$.

Dieses Salz wird in grossen Mengen hergestellt durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf kohlensaures Natrium entweder in Lösung oder in fester Form oder auch durch Einwirkung von doppelkohlensaurem Ammonium auf Kochsalz (s. Soda). Die Kohlensäure wird dazu entweder aus kohlensaurem Kalk entwickelt, oder man benützt dazu natürliche Kohlensäure oder die Kohlensäure von Gährkellern. Das Natriumbikarbonat bildet entweder weisse krystallinische Krusten (monokline Tafeln) oder ein weisses Pulver. Es löst sich in 12 Teilen Wasser von 15° C., nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung reagiert und schmeckt schwach alkalisch. Reine Natriumbikarbonatlösung (frei von Natriummonokarbonat) wird durch Phenolpthaleïnlösung nicht gerötet. Das Natriumbikarbonat giebt leicht Kohlensäure ab und verwandelt sich schon beim Liegen an der Luft, beim Schütteln oder Erwärmen seiner Lösung, teilweise in Mononatriumkarbonat, daher die betreffenden Lösungen mit kaltem Wasser ohne starkes Rühren oder Schütteln hergestellt werden müssen. Beim raschen Eindampfen der Lösung von Natriumbikarbonat erhält man Krystalle von anderthalbfach kohlensaurem Natrium, $C_3O_8Na_4 + 3\,H_2O$. Das Natriumbikarbonat enthält kein Krystallwasser; 1 g liefert ca. 270 ccm Kohlensäure. Im Handel sind verschiedene Sorten, welche sich, abgesehen von mehr oder weniger grossem Gehalte an Natriumsulfat, Natriumchlorid dadurch unterscheiden, dass die besten Sorten reine Bikarbonate sind, während die minderen Sorten mehr oder weniger Mononatriumkarbonat enthalten. Ausser durch die Reaktion mit Phenolphthaleïn (s. oben) unterscheidet sich Natriumbikarbonat von Natriummonokarbonat dadurch, dass ersteres mit Magnesiumsulfatlösung keine Fällung (lösliches Magnesiumbikarbonat) giebt, letzteres aber einen weissen Niederschlag von basisch kohlensaurem Magnesium bildet. Das Natriumbikarbonat findet vielfache Anwendung zur Herstellung moussierender Getränke, z. B. Brausepulver (entweder eine Mischung von trockenem Zuckerpulver, 57 Teile, Weinsteinsäure 27 Teile, Natriumbikarbonat 30 Teile, oder wegen allmählicher Zersetzung an feuchter Luft, in Papierkapseln getrennte Mengen von 2 g Natriumbikarbonat und 1,5 g Weinsteinsäure (sogenanntes englisches Brausepulver). Wird hierbei das Natriumbikarbonat in Wasser gelöst, dann die Weinsteinsäure zugefügt, so treibt letztere unter Bildung von weinsaurem Natrium die Kohlensäure aus, welche unter Schäumen entweicht. Hierdurch unterscheiden sich die Brausepulver von den kohlensauren Wässern, welche lediglich in Wasser absorbierte Kohlensäure unter Druck enthalten, während beim Brausepulver weinsaures Natrium in der Lösung sich befindet. Im sogenannten Liebigschen Kruge kommen 24 Teile Natriumbikarbonatpulver und 18 Teile krystallisierte Weinsteinsäure zur Verwendung).

Das Natriumbikarbonat dient ferner zum Waschen feiner

Wäsche an Stelle der Soda wegen seiner milderen Wirkung, als Kohlensäurequelle bei den sogenannten Extinkteuren (680 g Natriumbikarbonat, 1000 g konzentrierte Schwefelsäure), zum Feuerlöschen, zu Feuerlöschflüssigkeiten, indem die Lösung, auf brennende Gegenstände gebracht, ausser der Wasserwirkung noch die Kohlensäurewirkung (luftabschliessend) zur Geltung bringt, zur Herstellung von Backpulvern an Stelle der Hefe. (Z. B. Natriumbikarbonat 33 g, Weinsäure 18,7 g, Weizenstärke 47,3 g), Hefemehl (4 Teile Weinsäure, 2 Teile Natriumbikarbonat, 1 Teil Mehl), Kuchenpulver (600 g Weinstein, 300 g Natriumbikarbonat), wobei bei letzterem an Stelle der Weinsteinsäure das doppelweinsaure Kali die Kohlensäure austreibt und so lockernd auf den Teig wirkt. Bei allen diesen Backpulvern bleibt weinsaures Kalium-Natrium im Gebäcke.)

Auch zur Herstellung von Brot ohne Hefe wird Natriumbikarbonat mit verdünnter Salzsäure verwendet. Ferner findet es Anwendung als säureabstumpfendes Mittel in der Medizin (Sodazeltchen) u. s. w.

Natriumnitrat,

salpetersaures Natrium, Natrium nitricum, Natronsalpeter, Chilisalpeter.

Molekulargewicht: $NaNO_3 = 85$.

Das Natriumnitrat kommt in grossen Ablagerungen in Chili an der Grenze von Peru vor. Der rohe Chilisalpeter enthält 95—98 % Natriumnitrat und wird durch Umkrystallisieren gereinigt. Er krystallisiert ohne Wasser in Rhomboëdern, welche sich der Würfelform nähern (daher kubischer Salpeter genannt). Er schmilzt bei 318° C., löst sich leicht in Wasser (100 Teile lösen bei 20° C. 87,5 g Natriumnitrat), an der Luft wird er feucht, ist deshalb zur Schiesspulverbereitung ungeeignet. Im übrigen verhält er sich wie der Kalisalpeter. Seine Lösung ist neutral, schmeckt bittersalzig, kühlend. Seine Hauptanwendung findet er als Oxydationsmittel, zur Herstellung der Salpetersäure, des Kalisalpeters, der Schwefelsäure, zum Einpöckeln von Fleisch und zur künstlichen Düngung (Stickstoffdüngung, allein oder in Mischung mit anderen, Kali- und phosphorsaure Salze enthaltenden Düngmitteln). Der Chilisalpeter ist die wichtigste Stickstoffquelle für die Landwirtschaft (ausserdem das Ammoniumsulfat aus dem Gaswasser). Der Chilisalpeter wird nach seinem Salpetersäuregehalt gewertet. Eine Unterscheidung von anderen Salzen, welche ihm auch beigemischt werden, z. B. Soda, Bittersalz, Glaubersalz u. s. w. ist leicht. Chilisalpeter ist leicht erkennbar an seiner leichten Schmelzbarkeit, dem Funkensprühen, wenn man ihn auf glühende Kohlen wirft, an den gelb-roten Dämpfen beim Übergiessen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Beigabe von Kupferschnitzeln u. s. w. Seine Lösung darf mit Silbernitrat und auch mit Chlorbaryumlösung nur geringe Trübung geben. (Gehalt an Chloriden und Sulfaten.) Der Natronsalpeter enthält 9,25 % Sauerstoff, 62,45 % Salpetersäure und 15—16 % Stickstoff.

Der Chilisalpeter enthält manchmal bis zu 2 % Natriumchlorat, worauf bei der Herstellung von Kalisalpeter zur Schiesspulverbereitung Rücksicht zu nehmen ist (Explosionsgefahr). Seit das rauchschwache Pulver eingeführt ist, hat sich in den Marktverhältnissen des Salpeters und der Salpetersäure eine ganze Umwälzung vollzogen. Kalisalpeter wird weniger gebraucht, Salpetersäure und daher Natronsalpeter vermehrt, weil zum Nitrieren nötig. 100 Teile Natronsalpeter mit 95 % $NaNO_3$ geben 70,412 kg HNO_3 oder 140,8 k HNO_3 mit 50 % Säure. Fabrikationsverlust 5 - 6 %.

Natriumnitrit,

salpetersaures Natrium, Natrium nitrosum, $NaNO_2$.

Dieses Salz wird durch Einleiten von salpetriger Säure (Nebenprodukt der Arsensäureherstellung) in Natronlauge oder durch Erhitzen von Natriumnitrat mit Blei erhalten und in grösserer Menge hergestellt. Natriumnitrit krystallisiert und zerfliesst nicht an der Luft. Es findet ausgedehnte Anwendung in der Farbenindustrie (Azofarben), Fabrikation von Lackfarben, zur Oxydation der Farbholzextrakte, als Antichlor (100 Teile nehmen 103 Teile Chlor auf), als Hilfsmittel in der Färberei u. s. w.

Natriumphosphate.

Die Phosphorsäure bildet, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Natrium ersetzt werden, das leicht lösliche Mono-, Di- oder Trinatriumphosphat.

Mononatriumphosphat,

saures phosphorsaures Natrium, Natrium biphosphoricum,

$NaH_2PO_4.H_2O$,

ist in Wasser leicht löslich.

Dinatriumphosphat,

Natriumphosphat, neutrales phosphorsaures Natrium, Natrium phosphoricum.

Es wird erhalten durch Neutralisation der Phosphorsäure mit Soda und krystallisiert in monoklinen Prismen, $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$. Es verwittert an der Luft und geht beim Erhitzen in Natriumpyrophosphat über, $2 Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$.

Dieses krystallisiert mit 7 Molekülen Krystallwasser. Beim Kochen verwandelt es sich wieder in das gewöhnliche Natriumphosphat, reagiert schwach alkalisch und findet Anwendung zur Herstellung pyrophosphorsaurer Eisenwässer.

Das Natriumphosphat findet Anwendung in der Chemie (Reagens auf Magnesiumsalze), in der Medizin, in der Technik, hauptsächlich als Lötsalz in Verbindung mit Borsäure (60 Teile entwässertes Natriumphosphat, 40 Teile Borsäure).

Trinatriumphosphat,

basisch phosphorsaures Natrium, PO_4Na_3,

krystallisiert mit 12 Molekülen Krystallwasser und reagiert stark alkalisch.

Natrium-Ammoniumphosphat,

phosphorsaures Natrium-Ammonium, Phosphorsalz,
$NaNH_4HPO_4 + 4 H_2O$,

bildet farblose Krystalle und geht beim Erhitzen in Natriummetaphosphat über, $NaPO_3$. Dieses löst beim Schmelzen viele Metalloxyde mit charakteristischer Farbe auf (Phosphorsalzperle), dient daher in der analytischen Chemie als Lötrohrreagens zum Nachweise der Metalle.

Es färben sich z. B. darin in der Oxydationsflamme Eisen rotbraun, Mangan violett, Kobalt blau, Chrom grün u. s. w.

Die Natriumsalze der Arsensäure sind ähnlich denen der Phosphorsäure.

Natriumarsenat,

arsensaures Natrium, Natrium arsenicicum.

Die Arsensäure bildet als 3basische Säure ganz analog der Phosphorsäure 3 Reihen von Salzen. Davon sind von Wichtigkeit das saure arsensaure Natrium, NaH_2AsO_4, und das sogenannte neutrale Dinatriumarsenat, Na_2HAsO_4. Beide Salze werden in der Zeugdruckerei und in der Färberei verwendet. Man erhält dieselben durch Sättigen der Arsensäure mit der entsprechenden Menge Natron oder durch Schmelzen der arsenigen Säure mit Natronsalpeter. Von den

antimonsauren Natriumsalzen

ist das Natriumpyroantimoniat von Bedeutung, $Sb_2O_7Na_2H_2 + 6 H_2O$, weil es als schwer löslich zum Nachweise des Natriums dient (s. bei Antimon, S. 192).

Natriumborat,

borsaures Natrium, Natriumtetraborat, Borax, Natrium biboracicum.

Molekulargewicht: $Bo_4O_7Na_2 + 10 H_2O = 382$.

Der Borax, welcher in einigen Seen Indiens und Persiens vorkommt (Tinkal), ist tetraborsaures Natrium, abgeleitet von der Tetraborsäure, $Bo_4O_7H_2$, und wird hergestellt durch Reinigung des natürlich vorkommenden Borax, durch Zersetzung des Boronatrocalcits mit Soda oder durch Sättigen der Borsäure mit Soda. Der gewöhnliche Borax krystallisiert in grossen prismatischen Krystallen von süss alkalischem Geschmacke, welche sich leicht in Wasser (1:14), nicht in Weingeist lösen. Die Lösung reagiert alkalisch. Mit Salzsäure übersättigt, giebt

die Lösung die Reaktion der Borsäure auf Curcumapapier. Aus der auf 70° C. erwärmten Lösung scheidet sich sogenannter rhomboëdrischer Borax, früher oktaëdrischer Borax genannt, aus, $Bo_4O_7Na_2 + H_2O$, der besonders als Lötmittel in der Bijouterie verwendet wird. Der Borax verliert beim Erhitzen unter Aufblähen das Wasser (gebrannter Borax, Borax usta) und schmilzt zu einem farblosen Glase (Boraxglas, $Bo_4O_7Na_2$), welches wie das Phosphorsalz (s. d.) Metalloxyde mit charakteristischer Farbe (Boraxperle) löst. Auf der gleichen Eigenschaft, Metalloxyde zu lösen und so reine Metallflächen zu bilden, welche durch ein Lot vereinigt werden können, beruht seine Verwendung beim Löten. Säuren scheiden aus konzentrierter Boraxlösung in Wasser schwer lösliche Borsäure aus. Der wasserfreie Borax schmilzt bei 878° C.

Der Borax findet ausgedehnte Anwendung zum Löten, Emaillieren, als Fluss- und Schmelzmittel bei der Herstellung von Glasuren, als Lösungsmittel für Harze, z. B. für Schellack (1,5 Borax, 10 Teile Schellack), zur Herstellung von Lederappreturen, Dextrinleim, zum Steifen der Filzhüte, als Lösungsmittel für Kaseïn (Klebemittel), in der Glasfabrikation, zu Gipsgüssen, um sie fester zu machen, in der Wäscherei als schwach alkalisches Mittel, in der Photographie an Stelle der Soda, in der Farbentechnik (Herstellung von Chromgrün), in der Kosmetik, zu feuersicheren Anstrichen, zum Tränken von Geweben und Holz (schwer verbrennlich machen), meist in Mischung mit schwefelsaurem Ammonium und Borsäure, für Feuerlöschflüssigkeiten und Glanzstärkefabrikation, zum Imprägnieren der Dochte, als Konservierungsmittel*) (die meisten Konservierungssalze enthalten neben Borsäure auch Borax), als Mittel gegen Insekten, Motten, Schaben, Schwaben u. dgl., als Mund- und Gurgelwasser, Hautwaschwasser u. a. Während der prismatische Borax beim Erhitzen (Löten von Goldwaren u. dgl.) zerspringt, bleibt der octaëdrische dabei zusammenhängend.

Natriumsulfid,

Schwefelnatrium, Natrium sulphuratum, $Na_2S + 9\,H_2O$,

wird ähnlich wie die Kaliumsulfide erhalten. Im grossen wird es dargestellt durch Behandeln der Sodarückstände (Calciumoxysulfid) mit Soda oder durch Schmelzen von Soda mit Kohle. Es findet besonders Anwendung als Enthaarungsmittel in der Gerberei (s. auch Calciumsulfid).

Natriumhydrosulfid, NaHS,

ist ganz dem Kaliumhydrosulfid analog.

Natriumsilikat,

kieselsaures Natrium, Natronwasserglas,

ist ein Bestandteil vieler Mineralien, z. B. des Natronfeldspates u. dgl. Es wird ganz analog dem Kaliwasserglas erhalten durch Schmelzen von 45 Teilen Quarzsand, 23 Teilen calcinierter Soda und 3 Teilen Kohle, Lösen der Schmelze

*) Der Borax ist wie die Borsäure nicht indifferent für den Körper, was bei Anwendung von Konservierungssalzen für das Fleisch u. s. w. beachtet werden muss (s. auch Borsäure).

unter Druck oder durch Lösen von Kieselerde (Kieselguhr) in Natronlauge bis zur Sättigung. Im Handel ist eine Lösung von 1,25 spec. Gew. = 28° Bé und ca. 33 % $Na_2Si_4O_9$. Die Eigenschaften und Verwendung sind ganz ähnlich denen des Kaliwasserglases (s. d.). Vom Kaliwasserglas unterscheidet es sich haupt-sächlich dadurch, dass beim Eintrocknen Soda auswittert (s. bei Kaliwasserglas).

Die Natriumsalze sind mit Ausnahme des sauren pyroantimonsauren Natriums alle in Wasser löslich; daher dient das leicht lösliche saure pyroantimonsaure Kalium als Reagens auf Natriumsalze (weisser krystallinischer Niederschlag). Die Natriumverbindungen färben die farblose Gasflamme intensiv gelb. Das Spektrum der Natronflamme ist gekennzeichnet durch eine sehr helle gelbe Linie. Schon kleine Mengen Natriumsalze verdecken die Flammenreaktion des Kaliums. Durch Kobaltglas gesehen, wird aber die gelbe Natriumflamme ausgelöscht, absorbiert und man kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalium deren rotviolette Färbung dann leicht erkennen.

Ammonium (NH_4),

das Ammoniak, NH_3 (s. S. 154), verbindet sich mit den Säuren, direkt durch einfache Addition ohne Wasserabspaltung. Die entstehenden Salze sind den Alkalisalzen ganz analog, man nimmt daher in diesen Salzen die einwertige Gruppe NH_4 oder Ammonium an, welche metallischen Charakter besitzt. $HCl + NH_3 = NH_4Cl$; $H_2SO_4 + 2\,NH_3 = SO_4(NH_4)_2$. Das Ammonium ist im freien Zustande nicht bekannt, doch entsteht bei der Elektrolyse von Chlorammonium bei Gegenwart von Quecksilber als Kathode ein dem Metallcharakter des Ammoniums entsprechendes Ammoniumamalgam. Dasselbe bildet sich auch beim Übergiessen von Natriumamalgam mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung. Das entstandene Amalgam zersetzt sich aber sehr schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff, $HgNH_4 = Hg + NH_3 + H$. Das den Hydroxyden der Alkalien entsprechende Ammoniumhydroxyd, NH_4OH, ist nicht bekannt, doch kann seine Existenz in wässeriger Lösung angenommen werden. Jedenfalls zerfällt es sehr leicht in Ammoniak und Wasser, $NH_4OH = NH_3 + H_2O$. Als Ammoniumquelle (s. auch Ammoniak) dienten früher fast ausschliesslich tierische Abfälle (Harn, Knochen, Mist u. s. w.), aus welchen durch trockene Destillation das Ammoniak gewonnen wurde. Heute wird der Stickstoff der Steinkohle als ausgiebigste Ammoniakquelle benützt, indem derselbe bei der trockenen Destillation derselben (Leuchtgasfabrikation) in Form von Ammoniak erhalten wird (Gaswasser).

Ammoniumchlorid,

Chlorammonium, Salmiak, Ammonium chloratum.

Molekulargewicht: $NH_4Cl = 53,5$.

Das Ammoniumchlorid, welches sich in einigen vulkanischen Gegenden findet, ist das ältestbekannte Ammoniumsalz, von welchem auch der Name Ammonium stammt (sal armeniacum, woraus der Name ammoniacum gebildet wurde). Es wurde früher in Ägypten aus Kamelmist bereitet und kam vom 13. bis 18. Jahrhundert ausschliesslich von dort zu uns und bildete für ganz Europa die Quelle für Ammoniak. Indem nämlich beim Faulen dieser Exkremente sich kohlensaures Ammonium bildete, entstand durch Umsetzung dieses Salzes mit dem im Harn und Mist enthaltenen Chlornatrium, Ammoniumchlorid, welches beim Verbrennen des Mistes in den Kamin sublimierte. Gegenwärtig wird der Salmiak in grossen Mengen aus dem Gaswasser der Leuchtgasfabriken und Koakereien bei der trockenen Destillation der Steinkohle*) in grosser Menge als Nebenprodukt erhalten. Das Gaswasser enthält neben wenig anderen Ammoniumverbindungen (Ammoniumsulfid, Ammoniumrhodanid) hauptsächlich Ammoniumkarbonat, welches entweder unter Zusatz von Kalkhydrat destilliert oder direkt mit Salzsäure neutralisiert, und dann durch Abdampfen der gewöhnliche Salmiak gewonnen wird. Das erhaltene Salmiakpulver wird in eisernen Gefässen erhitzt, wobei der Salmiak verflüchtigt und an den kälteren Teilen, dem Deckel des Gefässes in Form einer kompakten krystallinischen Masse sich verdichtet, sublimiert (sublimierter Salmiak). Dieser Salmiak kommt in grossen, weissen durchscheinenden Kuchen oder Scheiben, welche aus parallelen Schichten faseriger Struktur gebildet sind, in den Handel. Er ist zähe und lässt sich schwer pulvern. Dieser reine Salmiak wird durch Auflösen und gestörte Krystallisation nochmal gereinigt und dann in Form eines weissen krystallinischen Pulvers verkauft. Der Salmiak krystallisiert in Würfeln oder Oktaëdern ohne Krystallwasser. Er löst sich in 28 Teilen kalten, 12 Teilen heissen Wassers, nicht in Weingeist. Beim Erhitzen verwandelt er sich in Dampf, ohne zu schmelzen, und zerfällt dabei (Dissociation) in Salzsäure und Ammoniak, welche sich beim Erkalten wieder zu Salmiak vereinigen. Die Nebel, welche sich bei der Annäherung eines offenen, mit Salmiakgeist gefüllten Gefässes an ein Salzsäure enthaltendes Gefäss bilden, bestehen aus Ammoniumchlorid.

Der weisse Beschlag an Salzsäure enthaltenden Flaschen ist ebenfalls Ammoniumchlorid, entstanden durch die Bindung des Ammoniakgehaltes der Luft von seiten der Salzsäuredämpfe.

Die wässerige Lösung des Salmiaks reagiert neutral, schmeckt stechend salzig. Wie der Salmiak beim Erhitzen,

*) Obwohl die Steinkohle wenig über 1 % Stickstoff enthält, so wird doch durch die Leuchtgasbereitung fast aller Ammoniakbedarf gedeckt.

so erleidet auch seine wässerige Lösung beim Erwärmen eine teilweise Dissociation unter Entweichen von Ammoniak; sie reagiert dann sauer. Warme Lösungen von Salmiak greifen deshalb Metalle an. Der Salmiak bildet mit vielen Metalloxyden Doppelsalze und verhindert deren Fällung durch Ammoniak, z. B. Magnesiumsalze. Zink löst sich in Salmiaklösung langsam auf unter Bildung von Zinkammoniumchlorid und Wasserstoff. $4 NH_4Cl + Zn = ZnCl_2 2 NH_4Cl + H_2 + 2 NH_3$. Diese Reaktion und die dabei frei werdende elektrische Energie findet Anwendung beim Leclanché-Element.

Dieses besteht aus einer Kohlenplatte, an welche 2 andere aus Kohle und Braunstein hergestellte Platten angeklammert sind als positiver, und aus einem durch Gummibänder mit diesem Plattensystem verbundenen amalgamierten Zinkstab, oder auch einem die Kohlenplatten umgebenden Zinkcylinder als negativer Pol. Beide Pole befinden sich in einem mit verdünnter Salmiaklösung gefüllten Glase. Mit der Zeit scheiden sich schwer lösliche Zinkammoniumchloridkrystalle aus. Für diese Zwecke muss der Salmiak bleifrei sein. Der Salmiak findet eine ausgedehnte Anwendung; der sublimierte Salmiak dient hauptsächlich in der Metallindustrie als Hilfsmittel beim Löten, indem die zu lötenden heissen Metallflächen mit Salmiak bestrichen werden, der sich bei dieser Temperatur in Salzsäure und Ammoniak zersetzt, wobei die Salzsäure die auf der Oberfläche der Metalle haftenden Oxyde löst und leicht schmelzbare Metallchloride bildet, wodurch die Oberfläche der Metalle blank und zur Verbindung mit einem Metallstücke (Lot) geeignet wird. Auch hindert der das Lötstück umgebende Salmiakdampf die Einwirkung des Sauerstoffes und somit die Oxydation der Metalle. Weitere Anwendung findet der Salmiak aus gleichem Grunde beim Verzinken, Verzinnen von Eisen, Kupfer u. s. w., wo er als Schutzdecke auf die geschmolzenen Metalle gebracht wird. Ferner dient der Salmiak in der Farbenfabrikation, Schnupftabakfabrikation, in der Färberei zum Zeugdrucken (für letzteren Zweck muss er eisenfrei sein), in der Galvanoplastik, Metallätzung, in der Chemie, in der Medizin, und zur Herstellung anderer Ammoniumverbindungen.

Ammoniumbromid,

Bromammonium, Ammonium bromatum, NH_4Br.

Das Bromammonium entsteht beim Sättigen von Bromwasserstoffsäure mit Ammoniak, wird jedoch einfacher und billiger fabrikmässig hergestellt durch Eintropfenlassen von Brom in Ammoniakflüssigkeit. $4 NH_3 + Br_3 = N + 3 NH_4Br$. Hierbei muss stets Ammoniak im Überschuss bleiben, da sich bei Bromüberschuss der explosive Bromstickstoff bildet. $NH_4Br + 6 Br = 4 HBr + NBr_3$. Bromammonium ist leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist. Das Ammoniumbromid enthält meist eine geringe Menge von Ammoniumchlorid, indem das käufliche Brom stets etwas chlorhaltig ist. Es findet Verwendung in der Medizin, in der Photographie.

Ammoniumjodid,

Jodammonium, Ammonium jodatum, NH_4Jd,

wird erhalten durch Sättigen von Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak, Zersetzen von Eisenjodürjodid mit Ammoniakflüssigkeit, oder von Ammoniumsulfid mit Jod. Weisses, in der Hitze flüchtiges Pulver, leicht löslich in Wasser und in 10 Teilen Weingeist. An der Luft und am Lichte zersetzt es sich allmählich unter Jodabscheidung. Anwendung in der Photographie, in der Medizin.*)

*) Jod in organischer Verbindung ist ein normaler Bestandteil des menschlichen Körpers (Thyrojodin in der Schilddrüse).

Ammoniumfluorid,

Fluorammonium, Ammonium fluoratum, NH_4Fl,

entsteht beim Sättigen von Fluorwasserstoffsäure mit Ammoniaklösung. Beim Abdampfen der erhaltenen Lösung hinterbleibt unter Entweichen von Ammoniak saures Fluorammonium, $NH_4Fl + FlH$. Dieses Salz ist im Handel, dient besonders zum Glasätzen und muss wegen seiner angreifenden Wirkung auf Glas in Kautschuk- und Guttapercha-, oder Bleigefässen aufbewahrt werden. Es ist leicht in Wasser löslich und flüchtig. Sogenannte Glasätztinte wird damit hergestellt. (30 Teile Fluorammonium, 15 Teile Wasser, 6 Teile Schwefelsäure, 6 g Flusssäure, 2 g Gummilösung.)

Ammoniumrhodanid,

Ammonium rhodanatum, Ammonium sulphocyanatum, Thiocyansaures Ammonium, $CNSNH_4$.

Entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium. Man erhält es am besten durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak. $CS_2 + 4 NH_3 = CNSNH_4 + (NH_4)_2S$. Krystallisiert in wasserhellen Prismen (s. auch Rhodankalium). Anwendung in der analytischen Chemie (s. Silber- und Kupferrhodanide), in der Photographie.

Ammoniumsulfat,

schwefelsaures Ammonium, Ammonium sulphuricum, $SO_4(NH_4)_2$.

Das schwefelsaure Ammonium, welches sich in der Natur besonders in Italien neben Borsäure in vulkanischen Gegenden findet, ist eines der wichtigsten Ammoniumsalze und wird in grossen Mengen aus dem Gaswasser (s. auch Salmiak) durch Neutralisieren desselben mit Schwefelsäure hergestellt. Das durch Eindampfen dieser Lösung erhaltene rohe Salz ist durch Teerfarbstoffe braun gefärbt und wird durch Umkrystallisieren und Behandeln der Lösung mit Tierkohle in weissen, rhombischen Prismen ohne Krystallwasser erhalten. Es löst sich in 2 Teilen kaltem, 1 Teil heissen Wassers, schmilzt bei 140° C. und zersetzt sich dabei in Ammoniak und Schwefelsäure. Reines Ammoniumsulfat ist wie alle Ammoniaksalze mit flüchtigen Säuren vollständig flüchtig. Der Wertmesser des schwefelsauren Ammoniums ist das darin enthaltene Ammoniak.

Das Ammoniumsulfat findet grösste Anwendung als Düngsalz, für sich allein oder gemengt mit phosphorsauren- und Kalisalzen. Es bildet neben dem Salpeter die Stickstoffnahrung der Pflanzen. Da durch das Wachstum und die Ernten der Boden an Stickstoff, Kali und Phosphorsäure erschöpft wird, müssen ihm diese Stoffe, sei es durch natürlichen oder künstlichen Dünger wieder gegeben werden. Ferner dient das schwefelsaure Ammonium zur Herstellung von kohlensaurem Ammonium, Salmiakgeist, zur Alaunfabrikation. Die wässerige Lösung wird besonders in Verbindung mit Borsäure und Borax angewandt zum Imprägnieren von Holz und Geweben, um dieselben vor der leichten Entflammung zu schützen.

Ammoniumnitrat,

salpetersaures Ammonium, Ammonium nitricum, NH_4NO_3.

Das Ammoniumnitrat wird erhalten durch Neutralisation von Ammoniaklösung mit Salpetersäure und Abdampfen der Lösung zur

Krystallisation; es bildet grosse sechsseitige Säulen, leicht löslich in Wasser, krystallisiert ohne Krystallwasser und ist sehr hygroskopisch. Beim Lösen in Wasser entsteht eine grosse Temperaturerniedrigung (Anwendung zu Kältemischungen, sogenanntes Gefriersalz). Beim Erhitzen des trockenen Salzes zerfällt es in Stickstoffoxydulgas und Wasser. Anwendung zur Herstellung von Stickstoffoxydul oder Lachgas.

Ammoniumpersulfat

oder -hypersulfat, überschwefelsaures Ammonium, NH_4SO_4.

Dieses Salz wird durch Elektrolyse von schwefelsaurem Ammonium in schwefelsaurer Lösung gewonnen. Ein weisses, schwach chlorähnlich riechendes Salz, welches sich beim Erwärmen seiner Lösung in Ammoniumsulfat, Schwefelsäure und aktiven Sauerstoff zersetzt. $2\,NH_4SO_4 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + SO_4H_2 + O$. Dieses Salz dient in neuester Zeit als Oxydations- und Bleichmittel, besonders in der Färberei. Auch in der Photographie wird es ähnlich dem Wasserstoffsuperoxyd und der Javelle'schen Lauge zur Zerstörung der letzten Reste von Fixiernatron in ausgewässerten Platten oder Papieren benützt und unter dem Namen Anthion in den Handel gebracht. Hierzu wird es in 0,5prozentiger Lösung, welche sehr haltbar ist, verwendet.

Ammoniumkarbonat,

kohlensaures Ammonium, Hirschhornsalz, Ammonium carbonicum.

Die Kohlensäure bildet mit dem Ammonium verschiedene Salze, welche für den Haushalt der Natur von grösster Bedeutung sind, da alle stickstoffhaltigen organischen Körper bei der Verwesung und der Fäulnis allen ihren Kohlenstoff und Stickstoff als Endprodukt des Zerfalls in Form von Kohlensäure und Ammoniak in den Kreislauf des Lebens zurückgeben. Kohlensaures Ammonium finden wir daher bei allen Verwesungs- und Fäulnisprozessen, welche fortlaufend vor sich gehen, und ist als flüchtiges Salz auch ein Bestandteil der Luft. Grosse Mengen kohlensauren Ammoniums bilden sich auch bei der trockenen Destillation organischer, stickstoffhaltiger Körper, z. B. Knochen, Harn, Steinkohle u. s. w. Beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak bildet sich zuerst karbaminsaures Ammonium, $2\,NH_3 + CO_2 = C = O\langle{}^{NH_2}_{ONH_4}$, welches beim Zusammentreffen mit Wasser in neutrales Ammoniumkarbonat übergeht, $(NH_4)_2CO_3$. Dieses neutrale Salz erhält man auch beim Behandeln des käuflichen Ammoniumkarbonates mit Ammoniak. Das neutrale kohlensaure Ammonium verwittert an der Luft und geht unter Ammoniakverlust in saures kohlensaures Ammonium, CO_3HNH_4, über. Das käufliche Ammoniumkarbonat, welches in grossen Mengen durch Sublimation eines Gemisches aus schwefelsaurem Ammonium und kohlensaurem Kalk hergestellt wird, besteht aus einem Gemische gleicher Moleküle sauren kohlensauren Ammoniums und Ammonium-Karbaminates, $2(NH_4)_2SO_4 + 2\,CaCO_3 = NH_3 + H_2O + CO_3HNH_4 + C = O\langle{}^{NH_2}_{ONH_4} + 2CaSO_4$. Das so erhaltene käufliche kohlen-

saure Ammonium bildet farblose, harte, durchscheinende Stücke von dichter, faseriger Struktur, die stark nach Ammoniak riechen, an der Luft verwittern. Es entweicht hierbei das Ammoniumkarbaminat ($2NH_3CO_2$, Verlust = 47 %), während Ammoniumbikarbonat zurückbleibt. Dieses bildet auf der käuflichen Ware einen weissen Überzug. Ammoniumkarbonat ist flüchtig. Hierbei entweicht zuerst das Ammoniumkarbaminat, dann das Ammoniumbikarbonat. Das käufliche Salz löst sich in 4 Teilen Wasser von 15° C. unter bedeutender Temperaturerniedrigung. Die Lösung enthält ein Gemisch von Ammoniumbikarbonat und neutralem Ammoniumkarbonat. Auf Zusatz von Ammoniaklösung erhält man Ammoniumkarbonatlösung, $(NH_4)_2CO_3$. Weingeist löst aus dem käuflichen Salz nur das Ammoniumkarbaminat unter Hinterlassung von Ammoniumbikarbonat. Das reine Ammoniumkarbonat des Handels bildet klare, farblose, stark nach Ammoniak riechende, in der Hitze vollständig flüchtige Stücke. Das Ammoniumkarbonat findet vielfache Verwendung als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Ammoniaksalze, als Waschmittel, besonders in Wollwäschereien, indem es milder als die Soda wirkt.

(Die Wirkung des früher vielfach, besonders in der Färberei, Wäscherei u. dgl. angewandten, in Zersetzung begriffenen Harns beruht auf der Anwesenheit von Ammoniumkarbonat in demselben). Weitere Anwendungen: zur Fleckenentfernung, in der Färberei, Wäschereinigung, als Lösungsmittel für Kaseïn (das Kaseïnammoniak wird durch Wärme in Säuren unlöslich, dient daher in der Färberei als Farbenfixierungsmittel), ferner zur Darstellung von Gummibällen, als Vermittler der Sodabildung beim Ammoniaksoda-Prozess, als Riechpulver (englische Riechfläschchen), als Backpulver. Das Ammoniumkarbonat, im gewöhnlichen Leben Hirschhornsalz genannt, dient als Lockerungsmittel beim Backen, indem es infolge seiner leichten Flüchtigkeit beim Erwärmen des Teiges sich verflüchtigt und letzteren auftreibt. Für diese Zwecke muss das Salz natürlich rein und besonders metallfrei sein (Kupfer, Blei). Den Namen Hirschhornsalz hat das Ammoniumkarbonat erhalten, weil es früher lange Zeit fast ausschliesslich durch trockene Destillation von Hirschhorndrehspähnen erhalten wurde.

Ammoniumsulfid,

Schwefelammonium, Ammonium sulphuratum, $(NH_4)_2S$.

Zwei Volumen Ammoniakgas mit 1 Volumen Schwefelwasserstoffgas vereinigen sich zu einer Krystallmasse von Ammoniumsulfid. In Lösung wird diese Verbindung erhalten, wenn man Ammoniumhydrosulfid mit der äquivalenten Menge Ammoniaklösung ersetzt. Eine solche Lösung zerfällt leicht in Ammoniak und Ammoniumhydrosulfid. Ammoniumsulfid entwickelt beim Versetzen mit einer Zinksulfatlösung keinen Schwefelwasserstoff.

Ammoniumhydrosulfid, NH_4HS,

wird in Lösung erhalten durch Sättigung von Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff. Die anfangs farblose Lösung (farbloses Schwefelammonium) wird mit der Zeit gelb,

indem durch Oxydation durch den Luftsauerstoff Polysulfide entstehen $(NH_4)_2S_3$ u. a. (gelbes Schwefelammonium). Solches kann man gleich erhalten durch Auflösen von Schwefel in der farblosen Ammoniumhydrosulfidlösung. Bei weiterer Einwirkung durch Luftsauerstoff wird das Ammoniumsulfid noch weiter zersetzt. Es scheidet sich Schwefel ab, und die Lösung enthält dann zuletzt unterschwefligsaures Ammonium. Ammoniumhydrosulfid dissociiert beim Erwärmen in Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Mit Säuren wird das frisch bereitete Ammoniumhydrosulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung ohne Schwefelabscheidung zersetzt (die Polysulfide mit Schwefelabscheidung). Beim Versetzen mit Zinksulfatlösung entwickelt sich Schwefelwasserstoff (Unterschied von Ammoniumsulfid). Das Ammoniumhydrosulfid dient in der analytischen Chemie, in der Metalltechnik zu Metallfärbungen infolge der Bildung von Schwefelverbindungen. Auch dient es zum Denitrieren des Cellulosenitrats bei der Herstellung von Kohlenfäden zu Glühlampen u. s. w.

Ammoniumphosphat.

Die Ammoniumphosphate $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, sind von geringerer Wichtigkeit. Sie sind im Guano enthalten und bilden sich bei der künstlichen Düngung durch Umsetzung von saurem phosphorsaurem Kalk mit Ammoniumsulfat. Ammoniumphosphatlösung dient auch zur Imprägnierung von Holz und von Geweben, um dieselben flammensicher zu machen (s. auch Natriumammoniumphosphat).

Die Ammoniumverbindungen unterscheiden sich von den anderen Alkaliverbindungen vor allem durch ihre Flüchtigkeit beim Erhitzen. Aus ihrer Lösung wird beim Erwärmen mit starken Basen, z. B. Kaliumhydroxyd, Kalkhydrat u. s. w. Ammoniak frei gemacht, erkennbar an seinem charakteristischen Geruche und dem Verhalten gegen rotes Lakmus- und gegen Curcumpapier. Platinchlorid erzeugt in Ammoniumsalzlösungen einen gelben krystallinischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid, $PtCl_6(NH_4)_2$. Derselbe getrocknet wird beim Erhitzen unter Bildung von Platinschwamm unter gleichzeitiger Entwicklung weisser Salmiakdämpfe zersetzt. (Unterschied von Kalium.) Bei der Prüfung auf Kalium und Natrium müssen stets die Ammoniaksalze zuerst durch Glühen entfernt werden. Mit Ausnahme von Platinsalmiak und saurem weinsaurem Ammonium sind alle Ammoniumsalze in Wasser leicht löslich.

Lithium.*)

Atomgewicht: Li = 7.

Die Verbindungen des Lithiums finden sich in der Natur sehr verbreitet, aber in sehr geringer Menge, wenn auch mehr als die Rubidium- und Cäsiumverbindungen. Sie finden sich in verschiedenen Mineralien,

*) Von λίθος, der Stein.

z. B. Petalith, Triphan, Lepidolith, Turmalin an Kieselsäure, in Triphylin an Phosphorsäure gebunden, ferner in zahlreichen Mineralwässern, im Meerwasser, in Pflanzenaschen, besonders in der Asche von Tabak, Runkelrüben und von Seetangen. Das Lithium wird elektrolytisch aus dem Lithiumchlorid dargestellt, ist ein silberweisses Metall, sp. Gew. 0,59, und verhält sich im allgemeinen wie das Natrium. Von Kalium-, Natrium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen unterscheidet es sich dadurch, dass es die Weingeistflamme karmesinrot färbt, durch die intensiv rote Linie des Spektrums, durch die Schwerlöslichkeit seines kohlensauren und phosphorsauren Salzes, weshalb in Lithiumsalzlösungen durch kohlensaures Ammonium und phosphorsaures Natrium weisse Fällungen entstehen. Das Lithiumchlorid, $LiCl$, ist löslich in Weingeist (Unterschied von anderen Alkalichloriden) Das Lithium wird hauptsächlich als Karbonat, in der Medizin als Harnsäure lösendes Mittel angewandt, weil das harnsaure Lithium leichter löslich ist als die übrigen Alkalisalze der Harnsäure. Das Lithiumoxyd (Li_2O) nennt man Lithion.

2. Gruppe der alkalischen Erd-Metalle.

Die Metalle der alkalischen Erden, welche Bezeichnung daher rührt, dass diese Metalle in ihren Eigenschaften zwischen den Metallen der Alkalien und den Metallen der Erden stehen, umfasst die chemisch ähnlichen Glieder Calcium, 40, Strontium, 87,5, und Baryum, 137. Mit dem Atomgewicht nimmt hier die chemische Energie zu. Ihre Verbindungen unterscheiden sich von denen der Alkali-Metalle durch geringeren basischen Charakter und Unlöslickeit bezw. Schwerlöslichkeit der Karbonate, Phosphate und Sulfate. Die Erdalkali-Metalle oxydieren sich lebhaft an der Luft und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Metalle sind zweiwertig.

Calcium.

Ca.

Atomgewicht: Ca = 40.

Das Calcium, welches 1808 durch Elektrolyse des Calciumoxydes von Davy erhalten wurde, ist eines der verbreitetsten Elemente auf der Erde, das in ungeheuren Massen zwar nicht im freien Zustande, aber in den verschiedensten Verbindungen vorkommt. Als kohlensaures Calcium bildet es als Kalkstein, Marmor, Kreide, in Verbindung mit Magnesiumkarbonat, als Dolomit den grössten Teil unserer Gebirge und der festen Erdrinde. Als schwefelsaures Calcium kommt es als Gips in grossen Ablagerungen vor, als phosphorsaures Calcium als Phosphorit, als Fluorcalcium als Flussspat, als kieselsaures Calcium in den ältesten Gebirgsarten. Das Calcium bildet als kohlensaures und phosphorsaures Calcium das Knochengerüste und die Zähne der Menschen und Tiere sowie die Schalen der Schalen-

tiere, z. B. Muscheln, ebenso die Eierschalen, Korallen, Perlen u. s. w.

Ein Mensch von 70 kg Gewicht enthält in den verschiedenen Verbindungen 1,75 kg metallisches Calcium. Die Bewohner der Erde, zu 1438 Millionen gerechnet, enthalten ca. 2400 Millionen kg Calcium. In der täglichen Nahrung nehmen wir ca. 0,16 g Calcium zu uns. Auch in Pflanzenkörpern treffen wir stets Calciumsalze, besonders in Verbindung mit Phosphorsäure und Schwefelsäure, und scheint das Calcium gleichsam der Überträger der Phosphorsäure und Schwefelsäure bei der Nahrungsaufnahme zu sein, wogegen es dann die bei der Assimilation sich bildende Oxalsäure bindet und als unlösliche Verbindung ablagert.

Das Calcium findet sich in allen unseren Gewässern als doppelkohlensaures Calcium und schwefelsaures Calcium gelöst, in Meer- und Mineralwässern auch als Calciumchlorid. Ein fast steter Begleiter des Calciums ist das Magnesium. Das metallische Calcium wird durch Zusammenschmelzen von Chlorcalcium mit Natrium und Zink oder elektrolytisch aus Calciumoxyd oder Calciumchlorid dargestellt in Form eines (gelben) und glänzenden Metalls, welches sich leicht oxydiert und bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzt. Specifisches Gewicht 1,55—1,6. Es verbrennt mit gelbem Lichte zu Calciumoxyd. Das Calcium ist ein zweiwertiges Metall. Seine Verbindungen spielen in der Natur und in der Technik eine grosse Rolle.

Calciumoxyd,

Kalk, Ätzkalk, gebrannter Kalk, Calcium oxydatum, Calcaria usta, $CaO = 56$.

Das Calciumoxyd wird rein durch Glühen von Marmor, im grossen durch Glühen von Kalkstein in Schachtöfen (Kalköfen, Kalkbrennen) erhalten.

Am reinsten wird der Ätzkalk mittels Gasfeuerungen erhalten, während er sonst von den Aschenbestandteilen der Feuerung verunreinigt wird.

Der kohlensaure Kalk giebt beim Erhitzen in offenen Gefässen bis zur Weissglut (beginnend bei 600°) seine Kohlensäure vollständig ab.

Dagegen schmilzt der kohlensaure Kalk beim Erhitzen in geschlossenen Röhren und erstarrt beim Erkalten wieder zu unverändertem kohlensauren Kalk.

Im grossen dienen zum Kalkbrennen periodische oder kontinuierliche Kalköfen, Schacht- oder Ringöfen. Als Brennmaterial dient Torf, Braun-, Steinkohle, auch Gasfeuerung. 1 Vol. Kalkstein erfordert zum Brennen ca. 1,5 Vol. Torf. Ist der Kalk weissglühend, so wird er nach 36—48 Stunden aus dem Ofen genommen. Er ist dann viel dichter und um ca. die Hälfte leichter. Denn 100 Teile kohlensaurer Kalk verlieren beim Brennen 44 Teile Kohlendioxyd. $CaCO_3$ 100 = CaO 56 + CO_2 44. Der Kalkstein verliert beim Brennen 10—20 % an seinem Volumen. Der Ätzkalk bildet eine weisse dichte Masse, unschmelzbar selbst in den höchsten Temperaturen, welche in starker Hitze ein intensiv weisses Licht aus-

strahlt (s. auch Knallgas und Kalklicht). An der Luft zerfällt der Ätzkalk zu Pulver, indem er Wasser und Kohlensäure aufnimmt und sich in kohlensauren Kalk verwandelt. Infolge dieser Eigenschaft muss der gebrannte Kalk, soll er brauchbar bleiben, an trockenen Orten und in Fässern, möglichst unter Luftabschluss aufbewahrt werden.

Der gebrannte Kalk dient zur Herstellung von Kalkhydrat, d. i. gelöschtem Kalk (s. d.), als Trockenmittel, zum Entwässern (z. B. Herstellung von absolutem Alkohol), zur Düngung der Felder, indem derselbe die kalihaltigen Silikate, z. B. Feldspat, aufschliesst u. s. w. In Verbindung mit Metaphosphorsäure giebt der Ätzkalk eine steinharte, unlösliche Masse, welche als Zahncement Anwendung findet.

Mit Wasser übergossen, bläht sich der Ätzkalk auf, und zerfällt unter grosser Wärme-Entwicklung (bis zu 150° C.), so dass ein Teil des Wassers als Dampf entweicht, zu einem feinen, trockenen Pulver, dem Calciumhydroxyd, Calciumoxydhydrat, gelöschter Kalk, Kalkhydrat, $Ca(OH)_2$; $CaO\,56 + H_2O\,18 = Ca(OH)_2\,74$. Zur Herstellung von Kalkhydrat sind demnach auf 56 Teile Calciumoxyd 18 Teile Wasser nötig = 32 %. Dieses Kalkhydrat kann, in Fässern gut verschlossen, lange brauchbar aufbewahrt werden. Nimmt man mehr Wasser, so erhält man den Kalkbrei, oder bei noch mehr Wasser die sogenannte Kalkmilch, welche aus einer Lösung von ca. 1 Teil Kalkhydrat in 760 Teilen Wasser (im filtrierten Zustande Kalkwasser, aqua calcariae) und suspendiertem, ungelöstem Kalkhydrat besteht. Das Kalkhydrat schmilzt nicht und wird leicht wasserfrei. Je nach der Menge Wasser, welche man verwendet, kann man also den Ätzkalk zu Pulver (Wiener Kalk zum Putzen und Polieren), zu Brei oder zu Kalkmilch löschen. Die Lösung des Calciumhydroxydes in Wasser, das Kalkwasser, trübt sich an der Luft, indem die Kohlensäure der letzteren sich mit dem Calciumhydroxyd zu kohlensaurem Kalk verbindet, welcher sich an der Oberfläche als feines weisses Häutchen abscheidet. Dasselbe geht vor sich, wenn man mittels eines Rohres in Kalkwasser bläst, infolge des Kohlensäuregehaltes der Ausatmungsluft. Kalkwasser trübt sich beim Erwärmen, indem das Calciumhydroxyd in der Wärme weniger löslich ist als in der Kälte. Calciumhydroxyd fällt Magnesia-, Eisen- und Manganlösungen.

Zur Herstellung von Kalkbrei zur Mörtelbereitung wird der Ätzkalk mit der 3—5fachen Menge Wasser übergossen, und zwar nicht auf einmal, sondern nach und nach, indem man zuerst nur so viel Wasser auf den in hölzernen Wannen befindlichen Kalkstein giebt, als derselbe aufzusaugen vermag. Der Kalk zerfällt dann unter Dampfentwicklung, und dann wird unter beständigem Rühren das weitere Wasser zugesetzt. Diese Masse kommt dann in ungemauerte Gruben, worin (sogenannte Einsumpfung) das überschüssige Wasser teils auf die der Hydratisierung noch entgangenen Kalkteilchen einwirkt, teils in die Erde sickert, wodurch die dem Kalke anhängenden Salze (besonders Alkalisalze, welche später aus dem Mauerwerk auswittern) zum grössten Teile entfernt werden. Schliesslich entsteht eine gleichmässig dickbreiige Masse, welche durch aufgelegte Bretter und Sand vor der Einwirkung der Luft möglichst geschützt wird. Ist der zum Brennen verwendete Kalkstein rein, d. h. enthält er fast nur kohlensauren Kalk, so ist der entstandene Kalkbrei fett und schlüpfrig beim Anfühlen. Er

heisst dann fetter Kalk, welcher einen grossen Sandzusatz bei der Mörtelbereitung verträgt. Enthält der Kalkstein jedoch grössere Mengen fremder Beimengungen, als Eisenoxyd, Thon, Magnesiumkarbonat u. s. w., so erhält man nach dem Brennen beim Löschen einen wenig geschmeidigen, körnigen Kalkbrei, sogenannter magerer Kalk. Hierzu genügen schon 10% Verunreinigungen. Bei 25% Magnesia ist der Kalkbrei kaum zu gebrauchen. Wird ein Kalkstein mit genannten Verunreinigungen zu stark gebrannt, so löscht er sich überhaupt nicht mehr, indem die Silikate schmelzen und einen glasigen Überzug über den Kalk bilden, sogenannter totgebrannter Kalk (derselbe wird als Polierpulver angewandt).

Das Kalkhydrat wird vielfach angewandt zur Mörtelbereitung, in der Zuckerindustrie (Kalksaccharate), als Klebemittel in Form von Zuckerkalk, als Desinfektionsmittel, ferner als Bindemittel zu Anstrichen, sogenannte Zimmermalerei, Kalkmalerei für Gebäude, Wände, Decken u. s. w.

Hierzu wird 1 Teil Ätzkalk mit 4—5 Teilen Wasser verwendet. Die Kalkmilch wird mit Farbekörpern versetzt; doch können nur solche Farben hierbei verwendet werden, welche durch die alkalische Beschaffenheit des Kalkes nicht verändert werden. Zur Kalkmalerei eignen sich folgende Farben: für Weiss Kreide, Zinkweiss, Barytweiss, Lithopone, Gelb: Neapelgelb, Kadmiumgelb, Indischgelb, Kobaltgelb, Barytgelb und Ocker; Rot: Mennige, Zinnober, Eisenrot; Braun: gebrannte Siena, Braunocker, Umbra, Kasseler Braun und Asphalt; Blau: Kobaltblau; Smalte, Ultramarin und Indigo; Grün: Grünerde, Chromgrün, Kobaltgrün, Ultramaringrün; Schwarz: Elfenbeinschwarz, Frankfurter Schwarz. Zur Erhöhung der Bindekraft werden der verdünnten Kalkmilch verschiedene Zusätze gegeben, z. B. Serum (Blutwasser), Kochsalz, Alaun, Leim, Milch (wirksamer Bestandteil das Kaseïn) u. s. w.

Kaseïn in Verbindung mit Kalkhydrat giebt ein ausgezeichnetes Klebe- und Bindemittel. Malereien auf nassem Kalkuntergrund heissen Freskomalerei. Die grösste Anwendung des Kalkhydrates ist die zur Mörtelbereitung. Bei unserem, zum Bauen verwandten Mörtel, sogenannten Luftmörtel, wird Kalkbrei, Sand und Wasser im Verhältnisse von 1 Teil fettem Kalkbrei, 3—4 Teilen Sand und so viel Wasser, dass ein steifer Teig entsteht, durch Handarbeit oder Maschinen gemischt.

Für gewisse Zwecke wird Milch zugesetzt, wodurch der Mörtel infolge einer Verbindung des Kaseïns mit dem Kalke härter wird. Beim Mischen der Mörtelbestandteile tritt Volumenverminderung ein. Der Sand zur Mörtelbereitung ist meistens Quarzsand, d. h. er stellt die lose zusammenhängenden Körnermassen verschiedenster Korngrösse einer Reihe von Gesteintrümmern, besonders von Quarz, daneben aber auch von Feldspat, Granit, Gneis, Glimmer, Porphyr, Glimmerschiefer, Feuerstein, Augit, Olivin u. s. w. dar. Quarzsand mit 5—10% granitischen oder feldspatartigen Geschieberesten ist der beste Bausand. Diese Silikate sind für die Mörtelbereitung ebenso von Bedeutung, wie die Grösse und Form der Sandkörner und die Verwitterbarkeit der genannten Mineraltrümmer. Die günstige Wirkung der letzteren beruht jedenfalls auf dem Vorhandensein von durch Verwitterung entstandener freier Kieselsäure. Der Sand zur Mörtelbereitung soll vor der Verwendung zur Entfernung vorhandener Salze und löslicher organischer Stoffe stets gewaschen werden. Auch aus trockenem Kalkhydrat wird mit Sand, Steinkohlenasche, unter Zusatz von Wasserglaslösung, sehr hart werdender Mörtel politurfähig hergestellt für Fussböden u. s. w. Derselbe ist sehr widerstandsfähig.

Die Erhärtung des Luftmörtels beruht auf der durch die

Einwirkung der Kohlensäure der Luft bewirkten langsamen Bildung von krystallinischem kohlensaurem Kalk, welcher Stein und Sand miteinander verkittet.

Bei Frosttemperatur ist die Mörtelerhärtung eine sehr verlangsamte. Durch Zusatz von Soda ist auch bei niederer Temperatur die Mörtelerhärtung ermöglicht. Der Sand bewirkt im Mörtel hauptsächlich nur eine Oberflächenvergrösserung der Kalkschichte. Die Erhärtung beruht teilweise auch auf Austrocknung. Bei der Mörtelbereitung hat man zwei Hauptprozesse zu unterscheiden: 1) Das Austrocknen und 2) die Bildung von kohlensaurem Kalk. Bei letzterer wird das Hydratwasser des Kalkhydrates durch die Kohlensäure verdrängt. $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$. Ein beschleunigtes Austrocknen, wie solches durch Coaksöfen häufig bewirkt wird, ist nicht ratsam, indem dadurch eine zu schnelle Erhärtung, erkennbar an lockerem Mauerwerk und rissiger Oberfläche, bewirkt wird. Bei trockenen Neubauten soll der Gesamtmörtel nicht mehr als 1 % Wasser enthalten. An mit Mörtel verputzten Bau findet man oft nasse Stellen (feuchte Mauern). Ursache davon ist entweder, dass die Austrocknung der Mauer nicht vollendet ist und sich durch vermehrte Wasserverdunstung (in Räumen, in welchen gewaschen und gekocht wird) an den kalten Wänden Wasser kondensiert, oder dass der Mörtel hygroskopische Salze enthält, z. B. Chlorcalcium, oder der Bau auf feuchtem Grunde steht. Die an Mauern und Bauten sich zeigenden Auswitterungen weisser Salze, im allgemeinen Mauersalpeter genannt, bestehen nur in den wenigsten Fällen aus wirklichem Salpeter, d. i. salpetersaurem Kalium, in den meisten Fällen aus kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron, in selteneren Fällen aus kohlensaurem Kalk, salpetersaurem Kalk, Gips, Bittersalz, Chlormagnesium, salpetersaurem Natrium, Chlornatrium. Zumeist besteht der Mauersalpeter aber aus schwefelsaurem Natrium. Dasselbe stammt teilweise aus den Ziegelsteinen, aus dem Mörtel, aus dem Cement u. s. w. Organische Auswitterungen haben ihren Ursprung im Staub der Atmosphäre und deren Mikroorganismen.

Wassermörtel, hydraulischer Mörtel, Cement. — Im Gegensatze zum Luftmörtel erhärtet der hydraulische Mörtel ohne Mitwirkung der Luftkohlensäure nur durch Einwirkung des zum Anmachen benützten Wassers zu einer steinharten Masse. Enthält ein Kalkstein grössere Mengen Thon (kieselsaure Thonerde, 18—36 %, sogenannter Mergel*) oder Kalkmergel), so erhält er beim mässigen Brennen (Erhitzen ohne Sinterung) die Eigenschaft, mit Wasser zu erhärten. Er giebt einen hydraulischen Mörtel oder Cement. Solche gebrannte Mergel heisst man natürliche Cemente. Dazu gehören der englische oder Romancement (letzterer Name wegen der Ähnlichkeit mit der Puzzolanerde [s. u.]). Derselbe erhärtet, mit oder ohne Sand, mit Wasser schnell zu steinharten Massen. Des weiteren finden sich solche natürliche Cemente im engeren Sinne, welche bei ihrer Entstehung schon einen Brennprozess durchgemacht haben müssen und welche, mit Kalk angemacht, ohne vorheriges Brennen einen Cement geben, wie z. B. Puzzolanerde, Tras, Santorinerde (besonders in Italien), ebenso Bimsstein, Lava, gebrannter Thon u. s. w.

*) Die Mergel lösen sich nur teilweise in Salzsäure, der Thon bleibt ungelöst. Derselbe kann durch Wägung bestimmt werden. Gute Mergel enthalten 25—30 % Thon, doch ist die chemische Zusammensetzung allein nicht massgebend, und sind stets zur Beurteilung der Mergel Brennversuche nötig.

Auch als Nebenprodukte erhaltene Kalksilikate, z. B. Hochofenschlacke, zeigen hydraulische Eigenschaften. Ebenso zeigen Ziegelmehl (z. B. 1 Teil Ziegelmehl, 1 Teil gebrannter Kalk, 2 Teile Sand), auch Steinkohlen-, Braunkohlen-, Torfasche mit gelöschtem Kalk mehr oder weniger hydraulische Eigenschaften. Diese natürlichen Cemente mit verschiedenen Farben mit trockenem Kalisilikat gemischt, bilden die sogenannten Silikatanstrichfarben für Façaden, Häuser u. s. w.

Cemente werden in grossen Mengen auch künstlich hergestellt durch Brennen von Mischungen aus Thon und Kalkstein bis zur Sinterung, z. B. 1 Teil Thon, 3 Teile Kalk oder 3 Teile Thon und 7 Teile Kreide. Diese heissen künstliche Cemente oder Portlandcemente. Man unterscheidet langsam und rasch bindende Cemente (Abbindezeit $^1/_4$—6 Stunden).

Guter Cement verträgt einen Sandzusatz von 3 Volumteilen. Das zum Cementanmachen verwendete Wasser soll möglichst weich sein. Für die Cementprüfung sind einheitliche Normen festgestellt. Zur Verfälschung von Cement dient meistens minderwertiges Material, z. B. Kreide, Kalkstein, Hochofenschlackenmehl u. s. w. Cement muss gut vor Lufteinwirkung geschützt verpackt sein. Guter Cement löst sich in Salzsäure fast ganz auf. 5 g Cement, mit Salzsäure (mit Wasser, Verhältnis 1:4, verdünnt) übergossen, soll nicht brausen (Kalkstein, Kreide). Ist dabei die Farbe der Lösung nicht rein gelb (Eisenchlorid), sondern milchig, und giebt sich ein Schwefelwasserstoffgeruch zu erkennen, so ist Hochofenschlacke, welche Schwefelcalciumverbindungen enthält, zugesetzt. Die langsam bindenden Cemente sind wegen der leichteren Verarbeitbarkeit und höheren Bindekraft vorzuziehen. Guter Cement muss beim Anmachen mit Wasser unter kaum merkbarer Wärme-Entbindung in 20 Minuten bis 6 Stunden erhärten. In 3 Monaten erlangt der Cement Steinhärte, absolute Festigkeit = 42. Rückwirkende Festigkeit bis 520 Kilo pro qcm. Das specifische Gewicht des Cementes ist 3—3,3, des erhärteten Cementes 2,7. Volumenvergrösserung beim Erhärten 100:118. Guter Cement enthält z. B. 59,06 Kalk, 24,07 Kieselsäure, 6,92 Thonerde, 3,41 Eisenoxyd, 0,82 Magnesia, 0,73 Kaliumoxyd, 0,87 Natriumoxyd, 2,9 Calciumsulfat, 1,47 % Thon und Sand.

Die Bildung der Cemente beruht im wesentlichen auf einem Aufschliessungsprozess, indem durch den beim Brennen entstehenden Ätzkalk die kieselsaure Thonerde (Thon) zersetzt, aufgeschlossen wird, wobei sich im wesentlichen Calciumaluminate und Calciumsilikate bilden. Die Erhärtung wird bewirkt, wenn dieselben in fein gepulvertem Zustande mit Wasser gemischt werden infolge der Bildung von Hydraten und Doppelsilikaten (Calcium-Aluminiumsilikate).

Der Cement dient ausser der Anwendung zum Verputze für Luft- und Wasserbauten zur Herstellung von künstlichen Steinen, wobei er, mit Sand, Schieferpulver u. s. w. gemischt, mit Wasser angemacht in Formen gepresst wird (Beton), für Trottoirplatten, Bassins, Stiegenstein, Façaden u. s. w. Hierbei findet auch oft Zusatz von Wasserglas statt. Cementverputz wird durch Überstreichen mit Kaliwasserglaslösung (1:2) glänzend und noch viel widerstandsfähiger. — Das Calciumhydroxyd entzieht den kohlensauren Alkalien (Soda, Pottasche), wenn dieselben in verdünnter Lösung vorhanden sind, beim Kochen die Kohlensäure und verwandelt dieselben unter Bildung von unlöslichem Calciumkarbonat in Ätzakalien (s d.). Ausser zur Mörtelbereitung wird das Kalkhydrat hauptsächlich angewandt zum Tünchen der Wände (Kalkmilch), zur Herstellung von Ätzakalien (Seifensiederlaugen, zum Enthaaren der Felle (Gerberei), in der Färberei, Zuckerfabrikation (Calciumsaccharate), zur Herstellung von Kitten (Kaseïnkitte), als Poliermittel für Metalle, zur Wasserreinigung für Dampfkessel (durch Überführung des Calciumbikarbonats in unlösliches Calciumkarbonat), als Desinfektions-

mittel und Reinigungsmittel in Form von Kalkmilch, zur Wasserstoffbereitung durch Erhitzen von Calciumhydroxyd mit Eisen, Zink oder Kohlenpulver, als Düngemittel, beim Bleichen der Baumwollgewebe u. s. w.

Das Calciumhydroxyd ist der billigste basische Körper.

Calciumkarbonat,

kohlensaures Calcium, kohlensaurer Kalk, Calcium carbonicum oder Calcaria carbonica.

Molekulargewicht: $CaCO_3 = 100$.

Der kohlensaure Kalk gehört zu den auf der Erdoberfläche verbreitetsten Körpern. Er kommt in sehr verschiedenen Formen vor und macht die Hauptmasse unserer Gebirge aus. Er ist in der Asche aller Pflanzen enthalten und im Tierreiche sehr verbreitet (s. bei Calcium). Wir kennen den kohlensauren Kalk im amorphen (gestaltlosen) Zustande und in 2 verschiedenen Krystallformen (dimorph). Der amorphe kohlensaure Kalk findet sich in grosser Menge als Kreide (Kreideformation). Dieselbe besteht aus den Panzern und Schalen von zu Grunde gegangenen Seetieren. Ein Gemenge von amorphem und krystallinischem kohlensaurem Kalk ist der Kalkstein unserer Gebirge. Derselbe enthält mehr oder weniger Thon, Quarz und Eisenoxyd. Dem Kalkstein schliesst sich der magnesiumkarbonathaltige kohlensaure Kalk an, der Dolomit, welcher ebenfalls grosse Gebirgsstöcke bildet. Körnig krystallisierter kohlensaurer Kalk bildet den Marmor, in Formen des hexagonalen Systems bildet er den Kalkspat (spec. Gew. 2,7), in rhombischen Krystallen den Arragonit (spec. Gew. 3,0). Durchsichtiger Kalkspat bildet den sogenannten isländischen Doppelspat. Derselbe zeichnet sich aus durch Doppelbrechung des Lichtes, und dienen die klarsten Varietäten zur Herstellung optischer Apparate, besonders Polarisationsapparate. Künstlich erhält man den kohlensauren Kalk (präcipitierter kohlensaurer Kalk) durch Fällung der Lösung eines Kalksalzes, z. B. Chlorcalcium mit Soda, wobei unter gleichzeitiger Bildung von Chlornatrium kohlensaurer Kalk niederfällt. $CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl$.

Frisch gefällt, ist der kohlensaure Kalk etwas in Wasser löslich, wird dann aber, indem er aus dem amorphen in den krystallisierten Zustand übergeht (Kalkspatform) unlöslich. Beim Erhitzen des frisch gefällten amorphen kohlensauren Kalkes mit der Flüssigkeit krystallisiert derselbe in der Arragonitform.

Kohlensaurer Kalk verliert beim Glühen die Kohlensäure nur in offenen Gefässen, im geschlossenen Raume dagegen schmilzt derselbe und erstarrt unverändert beim Erkalten. Der kohlensaure Kalk fällt viele Metallsalze, z. B. Eisenoxyd- (nicht Eisenoxydulsalze, Trennung beider), Aluminium-, Chrom-, Manganoxyd (nicht Oxydulsalze), Uranoxydsalze, wobei eine entsprechende Menge Calcium in Lösung geht, die Metallhydroxyde aber gefällt werden. Der kohlensaure Kalk löst sich in Kohlensäure unter Bildung von doppelkohlensaurem Kalk, $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(CO_3H)_2$. Dieser Prozess findet

ständig statt auf der Erdoberfläche, indem mit Kohlensäure beladenes Wasser über Gebirge und durch die Erde fliesst und so den überall vorhandenen kohlensauren Kalk auflöst (s. bei Wasser). Daher ist der Kalk neben schwefelsaurem Kalk (Gips) in Form von doppelkohlensaurem Kalk (Calciumbikarbonat) überall in unseren Quell-, Fluss- und Brunnenwässern vorhanden. Die Lösung des doppelkohlensauren Calciums erleidet eine allmähliche Zersetzung, indem 1 Molekül Kohlensäure entweicht, und unlöslicher kohlensaurer Kalk niederfällt. In der Wärme geht dieser Prozess schneller vor sich (Absatz unserer Trinkwässer beim Stehen und Kochen, Bildung der Kalksinter, Sprudelsteine, Tuffsteine, Kesselsteine u. s. w.). Von stärkeren Säuren wird der kohlensaure Kalk unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt (Kohlensäuredarstellung). $CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$.

Der kohlensaure Kalk findet vielfache Anwendung, zur Kohlensäure-Entwicklung, zur Herstellung von Ätzkalk zur Mörtelbereitung, in der chemischen Industrie, woselbst er neben Schwefel und Kohle ein Hauptrohmaterial bildet (Sodafabrikation, Ätzlaugen), als Baustein. Der dichte Kalkstein in verschiedenen Farben (gewöhnlicher Marmor) dient zu Bauten, Fussbodensteinen, Treppenstufen u. s. w., ebenso der Muschelkalk und der Jurakalk (geschichteter Kalkstein mit Tierversteinerungen). Der körnige Kalkstein (Marmor) dient ebenfalls zu Bausteinen und zur Herstellung von plastischen Werken, Statuen. Kalksteine können durch Kieselfluorverbindungen (Fluate) gehärtet werden. (S. Seite 230.) Der Plattenkalkstein dient zur Herstellung von Lithographiesteinen,*) Solnhofersteine.

Die Kreide findet Verwendung zum Schreiben, Schreibkreide (hierzu dient hauptsächlich auch der bei der Herstellung von Ätzkalien bleibende Rückstand von kohlensaurem Kalk, welcher mit Gips gemengt, in Formen gebracht und geschnitten wird. Die meiste Schreibkreide des Handels besteht oft nur aus Gips). Die Kreide dient ferner als Farbe zum Grundieren der Wände (Schlemmkreide, Wienerweiss, Malerweiss, Tirolerweiss, Marmorweiss, Spanischweiss u. s. w.). Wertbestimmend für die Kreide als Malerfarbe ist vor allem ihre möglichst weisse Farbe, dann ihre Feinheit, die mehr oder weniger dichte Beschaffenheit, Struktur, die je nach der Entstehung verschieden ist. Die Kreide wird weniger als Ölfarbe, denn als gute Wasser- und Leimfarbe verwendet. Kreide deckt gut und verändert sich weder an Luft noch Licht, auch kann sie mit den meisten Farben, ohne dieselben zu verändern, gemischt werden. Rote Lacke färbt sie jedoch violett (Krapplack), auch verändert sie alle die Farben, welche durch basische Körper zersetzt werden, z. B. Pariser oder Berliner Blau, und diese Farben enthaltende Mischungen, z. B. Mineralblau u. s. w. Kreide eignet sich nicht zum Wasserglasanstriche. Geschlemmte Kreide dient ausserdem zum Putzen und Polieren von Metallen, zur Herstellung von Kitten (mit Wasserglas u. s. w.), Zahnpulvern (besonders künstlich dargestellte Kreide). Kalkhydrat giebt mit kohlensaurem Kalk und Wasser eine erhärtende Masse (Marmorkitt). Handelsprodukte, welche vorzugsweise aus kohlen-

*) Bei der Lithographie wird die auf Umdruckpapier mit lithographischer Tinte erzeugte Schrift auf den Stein übertragen, sodann geätzt, mit Druckerschwärze eingewalzt und gedruckt. Die Lithographie beruht hauptsächlich auf der Thatsache, dass mit Gummilösung benetzter lithographischer Stein die Eigenschaft hat, keine Farben anzunehmen, besonders wenn derselbe zuvor rein geätzt wurde (Ätzflüssigkeit: 1000 Teile Wasser, 30 Teile Salpetersäure, 250 g arabischer Gummi). Die lithographischen Tinten bestehen der Hauptsache nach aus Seife, Wachs, Talg und Russ.

saurem Kalk bestehen, sind Schlemmkreide (Creta alba laevigata), präparierte Austernschalen (Conchae praeparatae), Krebsaugen (Lapis cancrorum, Konkremente im Krebsmagen), weisse und rote Korallen (Corallia alba et rubra), Fischbein und die Rückenschale vom Tintenfisch (ossa sepiae).

Calciumsulfat,

schwefelsaures Calcium, schwefelsaurer Kalk, Gips, Calcium sulphuratum, Calcaria sulphurata.

Molekulargewicht: $CaSO_4$ (wasserfrei) = 136; $CaSO_4 + 2\,H_2O$ = 172.

Der schwefelsaure Kalk findet sich in der Natur in grossen Ablagerungen teils als Anhydrid, wasserfreier Gips (rhombisch), teils als Gips mit 2 Molekülen Krystallwasser (klinorhombisch). Ausserdem findet sich das Calciumsulfat in unseren Quell-, Brunnenwässern und bedingt die sogenannte bleibende, d. h. auch beim Kochen des Wassers dauernde Härte (Gipshärte) des Wassers (s. d.). Der Gips findet sich hauptsächlich in der Schweiz, in Frankreich, Sicilien, England, Böhmen, Galizien, Baden, Thüringen u. s. w. Man unterscheidet den dichten Gips, spec. Gew. 2,3, den durchsichtigen, krystallinischen Gips (Marienglas, in alter Zeit zu Fensterscheiben benützt), den körnig-krystallinischen Gips, Alabaster, welcher durch verschiedene Verunreinigungen, z. B. Eisenoxyd, verschieden gefärbt ist. Künstlich erhält man den Gips durch Fällen eines löslichen Kalksalzes, z. B. Chlorcalcium mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze in nicht zu verdünnter Lösung. Der Gips ist in Wasser schwer löslich und löst sich erst in 400 Teilen desselben. Mit kohlensaurem Ammonium längere Zeit digeriert oder mit kohlensaurem Natrium unter Zusatz von etwas Natriumsulfat gekocht, wird der Gips vollständig in Calciumkarbonat übergeführt. Beim Erhitzen auf 110—150° C. verliert der Gips sein Krystallwasser (21 %), gebrannter Gips. In der Rotglut schmilzt der Gips, beim Erstarren krystallisiert Anhydrid. Der gebrannte Gips erhärtet, gepulvert und mit Wasser zu einem Brei gemischt unter Aufnahme des zuerst verlorenen Wassers zu einer harten Masse (Gipsguss). Hierbei findet Volumenvergrösserung und eine mässige Wärme-Entwicklung statt. Wird der Gips beim Brennen zu stark erhitzt, so verliert er die Fähigkeit, beim Vermischen mit Wasser Wasser aufzunehmen und zu erhärten (totgebrannter Gips, Analine genannt). Auch der natürlich vorkommende Anhydrid erhärtet nicht mit Wasser. Geglühter Gips erhärtet nur langsam mit Wasser (Gipsbeton).

Die Eigenschaft des gebrannten Gipses, mit Wasser zu verhärten, wird in ausgedehntem Masse angewandt zur Herstellung von Gipsfiguren, Abgüssen, Gipsmörtel u. s. w. Mit Leimwasser angemacht, wird der Gips härter und bildet den sogenannten Stuck, mit Farbpulvern gemischt, dient er zur Erzeugung von künstlichem Marmor. Der Gips kann auch bei niederer Temperatur (bis 10° C.) verarbeitet werden, indem bei der Bindung des Wassers eine beträchtliche Wärmemenge entsteht.

Da der gebrannte Gips Wasser anzieht, so muss derselbe gut verschlossen in Blechbüchsen u. s. w. aufbewahrt werden.

Der Gips dient hauptsächlich zur Herstellung von Decken, Wandputz, Gesimsen, Façaden, von Gipsdielen, zum sogenannten Rapiz-Verputz (mit Leimwasser angemachter Gips, mit Kalk und Sand gemischt, auf Drahtgeflechte aufgetragen), ferner als Düngemittel, besonders für Weizen und Klee.

Er liefert den Pflanzen einerseits Kalk, andererseits den Schwefel. Ausserdem absorbiert er Ammoniak, wodurch er gleichsam als Ammoniaküberträger wirkt. Mit dem kohlensauren Ammoniak setzt er sich um in kohlensauren Kalk und schwefelsaures Ammonium.

Mit Alaun-, Kaliumkarbonat-, Kaliumsulfatlösung angemachter Gips erzeugt schneller erhärtende und härtere Massen. Der Gips dient auch als Ratten- und Mäusegift.

Gipsguss. Die Härte des Gipsgusses hängt hauptsächlich davon ab, dass nicht mehr Wasser beim Anmachen zugesetzt wird, als nötig, ebenso aber auch von der Beschaffenheit des ursprünglichen Gipssteines und dem Grad des Brennens; immerhin ist aber etwas mehr Wasser nötig, als berechnet (21 %), sonst lässt sich der Gips nicht giessen. Die beim Erhärten stattfindende Ausdehnung beträgt ca. 1 %. Hierdurch wird der Guss sehr vollständig. Zum Gipsguss dienen hauptsächlich Leimformen auch Agarformen (10 Kilo Leim, 10 Kilo Wasser, 6 Kilo Glycerin, 100 g Salicylsäure, zum Wasserdichtmachen ein Zusatz von 4—5 % Tannin, oder doppelchromsaurem Kalium).*) Beim Anmachen von Gipsbrei zum Giessen wird stets der Gips langsam in das Wasser eingerührt. (Anmachen mit 33 % Wasser.) Zum Härten des Gipsgusses sind die verschiedensten Verfahren angegeben, z. B. Behandeln mit Barytwasser, mit stearinsaurem Natron, mit Wachsseife, mit löslicher Kieselerde, mit Fluaten u. s. w. Wasserglas eignet sich nicht zum Gipshärten. Zusatz von $\frac{1}{3}$, Alaun und $\frac{1}{30}$ Salmiak vermehren die Härte des Gipsgusses. Das Erstarren der Gipsmasse verzögern: Boraxlösung (z. B. 1 Vol. Boraxlösung und 12 Vol. Wasser, ferner Eibischwurzelpulver (2—4 %), starkes Leimwasser, auch Alkohol. Zusatz von Eibischwurzelpulver macht den Gips bearbeitbar. Das Erstarren des Gipses beschleunigen Salzlösungen, wie z. B. Kaliumsulfat u. dgl. Zum Imprägnieren von Gips behufs Erhöhung der Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und andere Flüssigkeiten (z. B. Vorbereitung für galvanische Überzüge) eignen sich nicht Lösungen von Harzen u. s. w., sondern führt nur das Imprägnieren mit niedrig schmelzenden Substanzen, bis alle Luft aus dem Gips verdrängt ist, zum Ziel (Paraffin, Ceresin, Ozokerit, Stearinsäure, Wachs, Kolophonium, Peche, Theer und Gemische dieser Substanzen.

Calciumchlorid,

Chlorcalcium, Calcium chloratum, $CaCl_2 + 6\,H_2O$.

Das Calciumchlorid findet sich im Meerwasser und in Mineralwässern. Man erhält es bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kalkstein oder kohlensauren Kalk, als Nebenprodukt bei der Herstellung von Kohlensäure, bei der Ammoniakgewinnung und vielen anderen Prozessen der chemischen In-

*) Die Leimformen werden nach dem Erstarren mit Tanninlösung bepinselt, dann mit Leinölfirnis bestrichen, um dieselben gegen die Feuchtigkeit zu schützen. Zu gleichem Zwecke kann man dem Glycerinleim von vornherein 4—5 % Tannin beifügen, oder auch die fertige Leimform mit einer Kaliumbichromatlösung anpinseln und belichten. In letzterem Falle ist aber dann eine spätere Verwendung durch Umschmelzen ausgeschlossen. Auch mit Kautschuklösung werden Leimformen überzogen, die zurückbleibende dünne Kautschukschichte wird dann mit einer Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff vulkanisiert; auch werden Massen mit Agar-Agar verwendet.

dustrie. Aus der wässerigen Lösung krystallisiert das Chlorcalcium in grossen 6seitigen Prismen, welche an der Luft zerfliessen. In Wasser ist das krystallisierte Salz unter grosser Temperaturerniedrigung leicht löslich. Anwendung zur Kälteerzeugung. Mit Schnee entsteht eine Temperatur bis zu —48° C. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in Krystallwasser und wird bei 200° C. wasserfrei, wo es dann eine poröse Masse darstellt. Dieses wasserfreie Chlorcalcium schmilzt bei 719° C., erstarrt dann zu einer harten krystallinischen Masse. Beim starken Glühen hinterbleibt unter Entweichen von Salzsäure basisches Chlorcalcium oder Calciumoxychlorid (Homberg's Phosphor), welche Verbindung nach der Belichtung im Dunklen leuchtet (s. auch Schwefelcalcium). Das wasserfreie Salz löst sich unter Wärme-Entwicklung in Wasser und Weingeist, zieht an der Luft mit grosser Begierde Wasser an (100 Teile nehmen bis zu 150 Teilen Wasser auf) und dient daher als vorzügliches Trockenmittel für Gase, für feuchte Räume, zum Entwässern von Flüssigkeiten, Ölen u. s. w.

Zersetzliche Substanzen, z. B. Albuminpapier, werden in Kästen, in welchen sich Chlorcalcium auf Tellern befindet (trockene Luft), aufbewahrt. Da das Chlorcalcium Wasser anzieht, so setzt man Körpern, um sie am Austrocknen zu verhindern, Chlorcalcium zu, z B. Modellierthon, Appreturmassen, dem Wasser, womit lithographische Steine befeuchtet werden u. s. w. Eine Lösung von Chlorcalcium dient auch als Feuerlöschmittel (diese Lösung reagiert neutral) und gefriert sehr schwer im Winter. Auch dient Chlorcalciumlösung mit Calciumhydroxyd als flammensicherer Anstrich.

Calciumbromid,

Bromcalcium, Calcium bromatum, $CaBr_2 + 2\,H_2O$,

dem Chlorcalcium sehr ähnliche Verbindung, in Wasser und Weingeist löslich, erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Bromwasserstoffsäure, findet Anwendung besonders in der Photographie zur Herstellung von Bromsilber-Kollodium-Emulsionen.

Calciumjodid,

Calcium jodatum, $CdJd_2$,

dem Bromcalcium ähnliches Salz.

Calciumfluorid,

Fluorcalcium, Flussspat, Calcium fluoratum, $CaFl_2$.

Der Flussspat (Fluorit) findet sich in der Natur in grosser Menge, auch wird derselbe bei der Herstellung von Soda aus Kryolith als Nebenprodukt erhalten. Er findet sich besonders in Böhmen, Sachsen, im Harz, Baden, Schlesien, Italien, Schweiz, Norwegen, England, Frankreich, Sibirien u. s. w. Der Flussspat krystallisiert in Würfeln oder Oktaëdern, kommt auch in derben Massen, welche meist durch geringe Beimengungen, besonders von Eisen und Mangan, gefärbt sind, vor. Mancher violett gefärbte Flussspat hat Ähnlichkeit mit dem Amethyst, wovon er sich aber schon durch seine geringe Härte leicht

unterscheidet. Flussspat ist unlöslich in Wasser und Säuren. Er schmilzt leicht zu einer klaren Perle, löst Metalloxyde auf, weshalb er in der Metallurgie, besonders beim Eisen- und Kupferschmelzen ein geschätztes Flussmittel ist (daher sein Name). Mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Blei- oder Platingefässe erhitzt, entwickelt er Fluorwasserstoffsäure. Beim Erwärmen und nach stattgehabter Beleuchtung leuchtet der Flussspat (gewisse Varietäten). Künstlich hergestellt wird er durch Fällen einer Calciumchloridlösung mit Fluornatrium.

Der Flussspat dient zur Herstellung von Schmuckgegenständen, Vasen u. s. w., zum Glasätzen in der Glasfabrikation (Milchglasfabrikation), zur Fabrikation der Glasperlen u. s. w.

Calciumhypochlorit,

unterchlorigsaures Calcium, unterchlorigsaurer Kalk, Calcium hypochlorosum, Calcaria hypochlorosa, $Ca(ClO)_2$.

Das Calciumhypochlorit ist der wesentliche Bestandteil des Chlorkalkes (Bleichkalk). Dieser wird in grossen Mengen in der chemischen Grossindustrie (Sodafabrikation, wobei die als Nebenprodukt erhaltene Salzsäure verwertet wird) erhalten, indem das mittels Braunsteins und Salzsäure entwickelte Chlorgas über Schichten von trockenem Kalkhydrat geleitet wird. Der Kalk nimmt hierbei bis zu 40 % Chlor auf und es resultiert ein weisses, schwach nach unterchloriger Säure riechendes Pulver, welches aus wechselnden Mengen von unterchlorigsaurem Calcium, Chlorcalcium und Kalkhydrat besteht: $Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + xCa(OH)_2$. Er entsteht nach der Formel: $2\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + H_2O$. Behandelt man den Chlorkalk mit Wasser, so nimmt dasselbe allen unterchlorigsauren Kalk und das Chlorcalcium auf, während Kalkhydrat ungelöst bleibt. Durch Säuren wird der Chlorkalk zersetzt. Schon die Kohlensäure der Luft bewirkt eine fortwährende Zersetzung, weshalb der Chlorkalk nach unterchloriger Säure riecht und beim Aufbewahren immer schwächer wird. Säuren entwickeln aus dem Chlorkalk Chlor, z. B. $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 4\,HCl = 2\,CaCl_2 + 4\,Cl + 2\,H_2O$ oder $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 4\,Cl + 2\,H_2O$. Bei Anwendung von Schwefelsäure tritt, wie man aus letzterer Formel ersieht, auch das Chlorcalcium in Reaktion. Auch schwache Säuren, z. B. Essigsäure, machen aus dem Chlorkalk Chlor frei. Der Wert des Chlorkalkes beruht auf der Menge Chlor, welche er beim Behandeln mit Säuren liefert (wirksames Chlor). Im günstigsten Falle kann der Chlorkalk 40—42 % wirksames Chlor enthalten. Gute Handelsware muss mindestens 25 % Chlor enthalten. Man trifft aber meist Chlorkalk bis zu 36 % an wirksamem Chlor.

Die Wertbestimmung des Chlorkalkes geschieht durch verschiedene chlorometrische Methoden. Am besten ermittelt man den Wertdes Chlorkalkes aus der Menge Jod (Jodometrie), welche derselbe aus einer Jodkaliumlösung frei macht. Das wirksame Chlor des Chlorkalkes wird entweder in Prozenten, oder im Handel nach sogenannten chlorometri-

schen Graden angegeben. Letztere geben an, wie viel Liter Chlorgas bei 0° C und 760 mm Drnck aus 100 Teilen Chlorkalk erhalten werden (1 l Chlorgas wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 3,1698 g, z. B. enthält ein Chlorkalk von 90 Graden = 28,53 % wirksames Chlor)

Da aus dem Chlorkalk das Chlorcalcium sich durch Alkohol nicht entziehen lässt, so nimmt man an, dass eine Verbindung zwischen unterchlorigsaurem Calcium und Chlorcalcium besteht. $Ca\langle^{OCl}_{OCl} + CaCl_2 = 2\,Ca\langle^{Cl}_{OCl}$. Beim Kochen einer Chlorkalklösung geht das unterchlorigsaure Calcium in chlorsauren Kalk über. $3\,Ca(ClO)_2 = Ca(ClO_3)_2 + CaCl_2$. Diese Reaktion dient zur Herstellung von Kaliumchlorat durch Umsetzung von chlorsaurem Kalk mit Chlorkalium. Unter Wärme- und Lichteinwirkung geht der Chlorkalk allmählich in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium über, er wird feucht und entbindet dann mit Säuren kein Chlor mehr. Solcher Chlorkalk hat schon oft Anlass zu Explosionen gegeben. Der Chlorkalk darf nicht mit flüchtigen Ölen, Benzin, Petroleum, Terpentinöl u. s. w. in Berührung kommen, ebenso nicht mit brennbaren Stoffen, z. B. Schwefel, wegen der Explosionsgefahr. Ebenso sind Mischungen mit Salmiak zu vermeiden wegen der Bildung von explosivem Chlorstickstoff. Mit geringen Mengen Kobaltoxyd entwickelt der Chlorkalk Sauerstoff (kontinuierliche Sauerstoffdarstellung).

Hier wirkt das Kobaltoxyd (Co_2O_3), scheinbar, ohne sich zu zersetzen, als sogenannte Kontaktsubstanz. Doch wirkt hier das lose gebundene Sauerstoffatom des Kobaltoxydes, welches mit dem Sauerstoffe der unterchlorigen Säure molekularen Sauerstoff giebt, während das entstandene Kobaltoxydul durch das Chlor wieder zu Kobaltoxyd oxydiert wird.

Mit Ammoniak entwickelt der Chlorkalk Stickstoff. $3Ca(OCl)_2 + 2\,NH_3 = 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O + 2\,N$.

Der Chlorkalk findet eine ausgedehnte Anwendung zum Bleichen der Baumwolle, des Lumpenbreies in der Papierfabrikation, von Leinen- und Garngeweben. Für Baumwollgewebe mittlerer Schwere dient eine Chlorkalklösung von 0,5° Bé, für schwerere Stoffe von 0,75° Bé. Dauer 8—10 Minuten. Bei kürzerer Zeit kann eine etwas stärkere Lösung bis zu 1° Bé angewendet werden. Temperatur nicht über 18—20° C. Beim Bleichen von Hanf wird die Alkalinität durch Zusatz von Kalk erhöht. Die Wirkung der Chlorkalklösungen wird durch Zusatz von Essig- oder Ameisensäure erhöht. Nach dem Chloren und Waschen werden die Stoffe in ein Bad von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gebracht. Die Chlorkalkbleiche ist eine Sauerstoffbleiche (bei diesen Bleichen erhält man von Chlorkalk 7,5 %, von Kaliumpermanganat 1,57 %, von 10prozentigem Wasserstoffsuperoxyd 1,4 % Sauerstoff). Als Bleichlösung für Wäsche benützt man eine Lösung von 5 Kilo Chlorkalk, 50 Kilo Wasser, 5 Kilo Ätznatron und verdünnt bei der Anwendung 1 Teil dieser Lösung mit 8—9 Teilen Wasser. Wenn dafür Sorge getragen wird, dass nach dem Bleichen mit kalten Lösungen die Wäsche durch reichliches Waschen mit Wasser, welchem eventuell unterschwefligsaures Natrium zugesetzt ist, vollständig gereinigt wird, so ist gegen die Verwendung des Chlorkalkes in der Wäscherei kein Einspruch zu erheben.

Durch Behandeln mit Pottasche- oder Sodalösung entstehen aus dem Chlorkalk die entsprechenden unterchlorigsauren Salze des Kaliums und Natriums (s. auch diese).

Konzentrierte Chlorkalklösungen zerstören sehr schnell die Stoff-

gewebe. Chlorkalk dient auch zum Bleichen von Stroh, zur Herstellung von Chloroform, zur Desinfektion, zur Chlorbereitung (Chlorkalkwürfel), zur Entfernung von Tintenflecken (Radiermittel) u. s. w.

Calciumnitrat,

salpetersaures Calcium, Calcium nitricum, $Ca(NO_3)_2$.

Das Calciumnitrat, oder der salpetersaure Kalk bildet sich überall, wo stickstoffhaltige Stoffe bei Gegenwart von Kalk verwesen (s. bei Salpeter), daher im Boden und im Brunnenwasser. Der salpetersaure Kalk wurde früher durch Umsetzung des in den Salpeterplantagen gebildeten Salzes mit Chlorkalium zur Salpeterbildung verwendet. Das salpetersaure Calcium ist löslich in absolutem Alkohol (Unterscheidung und Trennung von Baryum und Strontium).

Calciumphosphate.

Die Phosphorsäure bildet mit Calcium 3 Reihen von Salzen.

$Ca_3(PO_4)_2$. Tertiäres oder Tricalciumphosphat, dreibasisch phosphorsaures Calcium, basisch phosphorsaurer Kalk.

Calcium phosphoricum basicum.

Derselbe kommt in grosser Menge als Phosphorit, mit Fluorcalcium in massigen Ablagerungen als Apatit vor und ist in geringer Menge überall in unseren Gebirgen und in der Ackererde verbreitet. In letztere gelangt derselbe durch die Verwitterung oben angeführter Mineralien. Mit Hilfe der Kohlensäure und des Wassers gelöst, dient er als wichtiges Pflanzennährsalz und findet sich besonders reichlich in den Samen der Getreidearten, in den Knochen (ca. 58 %), in den Zähnen, im Elfenbein u. s. w. Die gebrannten Knochen bestehen zum grössten Teile aus phosphorsaurem Kalk, die Exkremente der Tiere enthalten reichlich diese Verbindung. Das tertiäre Calciumphosphat erhält man künstlich durch Fällen einer mit Ammoniak versetzten Chlorcalciumlösung mit phosphorsaurem Natrium. In Wasser ist dasselbe unlöslich. Die Anwesenheit dieses Salzes bedingt die Fruchtbarkeit des Bodens. In grossen Mengen wird der phosphorsaure Kalk als Futtermittel und zur Düngung verwendet.

Zur Düngung kommen hauptsächlich in Anwendung:

1) Mineralphosphate (Phosphorite, Apatite, Coprolithe, Osteolithe, Narcassa-, Sombrerophosphate,

2) Guanophosphate,

3) Knochenphosphate (Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk. — Diese (1 u. 2) enthalten neben Phosphaten noch Stickstoffverbindungen),

4) Superphosphate (enthalten Monocalciumphosphat (s. d.).

Diese Phosphate werden entweder allein oder in Mischung mit Stickstoffdünger (Salpeter, Ammoniumsulfat, Blutmehl, Ledermehl, Hornmehl oder Kalisalzen, so z. B. Kainit, Carnallit u. s. w.) verwendet. Eine wichtige Phosphatquelle ist auch die bei der Aufarbeitung phosphorhaltiger Eisenerze abfallende Thomasschlacke. Der 3basisch phosphorsaure Kalk dient ausserdem zur Phosphorbereitung und Herstellung des Bein- und Milchglases.

Zersetzung der Knochen. Bei der Zersetzung der Knochen mittels Schwefelsäure bildet sich zuerst frei werdende Phosphorsäure,

welche sich mit $^1/_3$ des unzersetzt gebliebenen Tricalciumphosphates zu Monocalciumphosphat verbindet. — 1) $3 Ca_3(PO_4)_2 + 6 H_2SO_4 + 12 H_2O = 4 H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 6 CaSO_4 2H_2O$ — 2) $4 H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + H_2O = 3 CaH_4(PO_4)_2 H_2O$. Mischt man 310 Teile phosphorsauren Kalk mit 196 Teilen Schwefelsäure und 90 Teilen Wasser, verdünnt schnell mit Wasser und filtriert, so finden sich $^2/_3$ der vorhandenen Phosphorsäure im freien Zustande. Salzsäure, Salpetersäure schliessen nur zu Monocalciumphosphat auf. Saurer phosphorsaurer Kalk setzt sich mit überschüssigem dreibasisch phosphorsaurem Kalk zu neutralem phosphorsauren Calcium um: $CaH_4(PO_4)_2 + H_2O + Ca_3(PO_4)_2 + 7 H_2O = 4 (CaHPO_4\ 2 H_2O)$ (Zurückgehen der Phosphorsäure).

$CaHPO_4$. zweibasich oder sekundäres (neutrales) phosphorsaures Calcium.

Calcium phosphoricum Ph. G. III.

Das sekundäre Calciumphosphat findet sich in Guano und wird künstlich erhalten durch Fällen einer neutralen Chlorcalciumlösung mit phosphorsaurem Natrium. Dieses Salz entsteht auch durch Einwirkung von Thonerde und Eisenoxyd auf einbasisch phosphorsauren Kalk, indem ein Teil des wasserlöslichen phosphorsauren Kalkes unlöslich wird (Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure des Düngers). Das Dicalciumphosphat ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und citronensaurem Ammoniak.

$CaH_4(PO_4)_2$. einbasisch phosphorsaures Calcium, primäres oder saures Calcium, Monocalciumphosphat.

Calcium biphosphoricum.

Diese Verbindung bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure auf die vorhergehend beschriebenen Calciumphosphate und ist in Wasser löslich. $Ca_3(PO_4)_2 + 2SO_4H_2 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4$; es wird in grossen Mengen künstlich hergestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf gepulverte, von Leim und Fett befreite Knochen und andere Phosphate, indem so das unlösliche Phosphat in das lösliche Monocalciumphosphat übergeführt wird (Aufschliessen). Dieses leicht lösliche Salz ist in den Superphosphaten enthalten und ist von grosser Bedeutung für die Landwirtschaft. Die lösliche Phosphorsäure der Superphosphate ist für dieselben wertbestimmend. Gemischte Superphosphate (Düngergemische) sind Superphosphate mit Kali-, Ammonium- und salpetersauren Salzen. Beim Erhitzen liefert das primäre Phosphat: Pyrophosphat, Metaphosphorsäure und Wasser. $2 CaH_4(PO_4)_2 = P_2O_7Ca_2 + 2 PO_3H + 3 H_2O$.

Für Düngzwecke unterscheidet man 1) solche Phosphate, in denen die Phosphorsäure in wasserlöslicher Verbindung (Monocalciumphosphate) enthalten ist. (Superphosphate.) Dieselben sind von schneller, aber wenig nachhaltender Wirkung, 2) in solche, deren Phosphorsäure in Wasser unlöslich ist, z. B. Knochenmehl (18–30 % Phosphorsäure), Thomasschlacke (15—17 % Phosphorsäure), Phosphoritmehl (11—30 % Phosphorsäure), Guano (Ablagerungen von Exkrementen von Seevögeln an der peruanischen Küste in ungeheuren Lagern mit ca. 10 % Phosphorsäure). Diese sind von langsamerer, aber viel nachhaltigerer Wir-

kung. In Handelsdüngern ist die Phosphorsäure in 3 verschiedenen Formen enthalten: 1) als löslicher einbasisch phosphorsaurer Kalk (wird als lösliche Phosphorsäure bezeichnet), 2) als Dicalciumphosphat, unlöslich in Wasser, aber löslich in citronensaurem Ammonium (wird als citratlösliche Phosphorsäure bezeichnet), 3) als schwerlöslicher dreibasisch phosphorsaurer Kalk. Das Calciumphosphat ist ein notwendiges Material zum Aufbau des Knochengerüstes und zur Zellenbildung. Alle Nahrungsmittel enthalten phosphorsaure Salze. 1 l Milch enthält z. B. ca. 4 g Calciumphosphat. In der Milch ist der Käsestoff in Verbindung mit Calciumphosphat in Lösung. Beim Gerinnen derselben wird der Käsestoff in Verbindung mit phosphorsaurem Kalk gefällt. Durch die Ernte wird der Boden besonders an den wichtigsten Phosphaten, Kalisalzen etc. erschöpft, weshalb nach einiger Zeit der Boden unfruchtbar wird. Früher wurde der unfruchtbare Boden einige Zeit brach liegen gelassen (Brachfelder), um sich zu erholen, d. h. es wurden in dieser Zeit die im Boden vorhandenen unlöslichen Phosphate durch die Einwirkung des Wassers und der Kohlensäure langsam aufgeschlossen. Jetzt führt man aber durch künstliche Düngung dem Boden die entnommenen Phosphate wieder zu. Die Exkremente der Tiere (Harn und Faeces) enthalten die löslichen und unlöslichen Salze und Erden (Calcium- und Magnesiumphosphat), die zur Entwicklung der Kulturpflanzen unentbehrlich sind. Dieselben müssen dem Boden wieder gegeben werden, damit letzterer einer neuen Pflanzengeneration das Vermögen zum Wachstum und zur Fruchtbildung bieten kann. Bei der Düngung kommt es nicht bloss auf das Vorhandensein, sondern auch auf die Verteilung der Nährsalze im Boden an. Eine Ernte von 2000 Kilo Korn mit 5000 Kilo Stroh entzieht dem Boden ca. 26 Kilo Phosphorsäure, 52 Kilo Kali und 160 Kilo Kieselerde. Das Calciumphosphat bildet den eigentlichen Überträger der Phosphorsäure; dieselbe bildet einen eigenen Kreislauf: Vom Boden entnehmen sie die Pflanzen und sammeln sie hauptsächlich in den Samen an. Diese dienen zur Nahrung, die Phosphate derselben zum Aufbaue des Knochengerüstes der Tiere und Menschen. Beim Zerfalle dieser Organismen kehren dieselben wieder zur Erde zurück zur neuen Verwendung. Eine wichtige Eigenschaft des Ackerbodens (Humus) ist die, dass derselbe Lösungen von Mineralsalzen, also auch Phosphaten, zurückhält oder absorbiert. Giesst man auf Ackererde z. B. eine Phosphatlösung, so wird von demselben das phosphorsaure Salz zurückgehalten, und es filtriert fast reines Wasser durch. Hierdurch wird verhindert, dass die Nährsalze in den Untergrund geschwemmt werden. Die verschiedenen Pflanzen haben ein verschiedenes Bedürfnis für Nährsalze (Wechselwirtschaft). Die Rohphosphate (unlösliche Phosphate) sind im allgemeinen sehr langsam wirksam, da die von den Pflanzen an den Spitzen ihrer Wurzelhärchen sich ausscheidenden organischen Säuren nur geringe Mengen Calciumphosphat zu lösen imstande sind. Der dreibasisch phosphorsaure Kalk ist übrigens ausser in Mineralsäuren auch in geringer Menge löslich in Wasser, welches Chlornatrium und Ammoniumsalze enthält. Superphosphate finden Verwendung meist für Getreide, Zuckerrüben, Kartoffel auf Thon- und Kalkböden; Thomasschlacken dagegen hauptsächlich für Wiesen und Kleefelder, kalkarme Sand-, Moor- und Lehmböden.

Calciumhypophosphit,

unterphosphorigsaures Calcium, Calcium hyperphosphorosum, $Ca(H_2PO_2)_2$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man in kochende Kalkmilch unter Ersatz des verdampfenden Wassers nach und nach Phosphor einträgt und kocht, bis der Phosphor gelöst ist. Im Filtrat wird der überschüssige Kalk durch Kohlensäure entfernt, die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Findet Verwendung in der Medizin.

Phorphorcalcium,

Calcium phosphoratum, CaP.

Eine schwarze, amorphe Masse von unangenehmem Geruche, welche hergestellt wird durch Erhitzen eines Gemenges von Calciumoxyd mit Phosphor zur Rotglut. $7\,CaO + 7\,P = 5\,CaP + Ca_2P_2O_7$. Mit Wasser entwickelt das Phosphorcalcium selbst entzündlichen Phosphorwasserstoff. $2\,CaP + 4\,H_2O = 2\,Ca(OH)_2 + P_2H_4$.

Calciumsulfide.

Calciumsulfid,

Schwefelcalcium, Calcium sulphuratum, CaS.

Das einfache Schwefelcalcium erhält man als gelblich weisse Masse beim Glühen von schwefelsaurem Calcium mit Kohle. $CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$. Das Schwefelcalcium ist in Wasser schwer löslich und wird an der Luft allmählich unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Beim Lösen von Calciumsulfid in Wasser entsteht Calciumhydrosulfid neben Calciumhydroxyd. $2CaS + 2H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$. Das Schwefelcalcium ist löslich in ca. 500 Teilen Wasser. Es wird angewandt zur Herstellung von reinem Schwefelwasserstoff und in der Metallfärbung. Beim Glühen von Ätzkalk mit Schwefel oder beim Kochen von Kalkmilch mit Schwefel erhält man Calciumpolysulfide (Kalkschwefelleber) neben Calciumthiosulfat. $3Ca(OH)_2 + 12S = 2CaS_5 + CaS_2O_3 + 3H_2O$. Versetzt man die Lösung des Calciumpolysulfides mit Salzsäure, so wird dasselbe unter Abscheidung von Schwefel zersetzt (Herstellung von präcipitiertem Schwefel, s. d.). Hierbei wird nur so viel Salzsäure angewandt, dass nur das Calciumpolysulfid, nicht aber das Calciumthiosulfat zersetzt wird. $2CaS_5 + 4HCl = 2CaCl_2 + 2H_2S + 8S$. Fügt man umgekehrt die Calciumpolysulfidlösung zur Salzsäure, so scheiden sich Polyschwefelwasserstoffe in Ölgestalt aus. H_2S_2, H_2S_3 u. s. w. Die Calciumpolysulfide sind auch Bestandteile der Balmain'schen Leuchtfarbe.

Diese im Dunklen leuchtenden Körper werden erhalten unter anderem durch Glühen von 100 Teilen geglühter Muschelschalen ($CaCO_3$), 100 Teilen gebranntem Kalk, 25 Teilen Chlornatrium, 60—100 Teilen Schwefel. Durch Beimengung von 6—7% Baryumsulfid erhält man grünlich phosphorescierendes Licht, durch Strontiumsulfid rötliches Licht. Diese Körper leuchten im Dunklen und werden mit Ölfirnis angerieben und aufgestrichen. Nach einiger Zeit verlieren sie die Leuchtkraft, erhalten dieselbe aber wieder, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Das Leuchten beruht darauf, dass durch Molekularschwingungen dieser Körper, die sonst nicht mehr sichtbaren Strahlen (ultrarote und ultraviolette Strahlen) sichtbar gemacht werden.

Calciumhydrosulfid,

Calcium hydrosulphuratum, Calciumsulfhydrat, $Ca(SH)_2$,

entsteht beim Lösen von einfachem Schwefelcalcium in Wasser oder beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in einen Brei von Calciumhydroxyd. Diese Verbindung hat die Eigenschaft,

die Haare aufzulösen, dient daher als Enthaarungsmittel (Entfernen der Haare von Körperteilen, Enthaaren von Fellen in der Gerberei, s. auch Schwefelnatrium).

Das Calciumsulfhydrat ist der wirksame Bestandteil des früher vielfach angewandten orientalischen Enthaarungsmittels Rhusma, einem Gemische von 2—3 Teilen Kalkhydrat und 1 Teil Schwefelarsenik.

Calciumsilikate und deren Doppelverbindungen (Glas).

Calciumsilikat, $CaSiO_3$,

kommt in der Natur in grosser Menge als Mineral, Wollastonit, vor; in ungeheurer Menge ist das Calciumsilikat ein Bestandteil anderer Silikate, besonders in Verbindung mit Aluminiumsilikat mit oder ohne Alkalisilikat. Das Calciumsilikat wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Quarzpulver mit kohlensaurem Kalk. Es existieren Calciumsilikate von verschiedenster Zusammensetzung. Die Verbindungen $CaSiO_3$, $Ca_2Si_3O_8$, sind in starker Hitze flüssig, die Verbindung $CaSi_2O_5$ sintert nur zusammen, die Verbindungen mit mehr Calcium und mehr Kieselsäure sind unschmelzbar. Grosse praktische Bedeutung haben die Calciumsilikate in dem hydraulischen Mörtel oder Cement (s. d.) und in den Doppelsilikaten, welche unsere Glassorten bilden, des weiteren bei der Bildung der Hochofenschlacke, beim Brennen der Klinker, beim Totbrennen des Kalkes u. s. w.

Glas. — Das Glas besteht aus wenigstens 2, öfters aber mehreren miteinander zu Doppelsilikaten verbundenen amorphen Silikaten, bei denen der kieselsaure Kalk meist die Hauptrolle spielt. Die gewöhnlichen Gläser bestehen aus Alkali-Kalksilikaten. Das gewöhnliche Fensterglas (französisches oder Crownglas) besteht aus kieselsaurem Calcium und kieselsaurem Natrium annähernd $CaO\,Na_2O\,6SiO_2$). Dieses Glas ist fast farblos oder von lichtgrünlichem Schimmer, leicht schmelzbar, weniger hart als das böhmische oder Kaliglas (= kieselsaures Calcium und kieselsaures Kali.) Dieses ist streng flüssig, fast farblos und sehr hart. Das Spiegelglas ist ein Kali und Bleioxyd enthaltendes Kalknatronglas. In Krystallglas (Flintglas) ist der Kalk durch Bleioxyd vertreten. Dasselbe ist also kieselsaures Blei und kieselsaures Kali. Die Bleigläser haben ein hohes specifisches Gewicht, grossen Glanz und bedeutendes Lichtbrechungsvermögen (optische Gläser). An Stelle der Kieselsäure kann ein Teil Borsäure treten. An Stelle des Bleies kann eine äquivalente Menge Thallium eintreten. Es zeichnen sich diese Gläser durch grosses Dispersionsvermögen aus. Bleigläser sind leicht schmelzbar. Bleihaltige Gläser erkennt man leicht daran, dass sie, 1—2 Minuten in der Stichflamme des Gebläses geschmolzen, nach dem Erkalten einen schwarz schillernden Überzug von metallischem Blei erhalten. Das Rohmaterial für die Glasbereitung ist Kieselsäure, (eisenfreier, weisser Quarzsand, Feuerstein, Infusorienerde), Alkalien (wasserfreie Soda für Natron-Pottasche für Kaliglas, oder an Stelle der Karbonate die Sulfate Glaubersalz oder Kaliumsulfat mit Kohle). Als Kalkmaterial wird reine magnesiafreie Kreide verwendet, als Bleimaterial Bleiglätte oder Mennige. Als Flussmittel werden bisweilen Borsäure oder Flussspat zugesetzt, ausserdem auch Bruchglas. Die gut gemischten Materialien (Glassatz) werden in einem aus feuerfestem Thon hergestellten Glashafen (Inhalt 600 - 2000 kg) in Flammenöfen, jetzt meist Gasöfen (Regenerativgas-Flammenöfen) geschmolzen, nach Abscheidung der sich bildenden Schlacke (Glasgalle, bestehend in Chlornatrium, Na-

triumsulfat, Calciumsulfat u. s. w.) auf die höchste Temperatur gebracht, wobei das Glas dünnflüssig, aber nicht bearbeitbar wird. Nachdem sich hierbei die ungelösten Stoffe am Boden abgesetzt haben (Läuterung), wird die Temperatur erniedrigt, bis die Masse zähflüssig und verarbeitbar wird. Der Prozess lässt sich, wie folgt, formulieren: $Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6\,SiO_2 = Na_2OCaO\,6\,SiO_2 + 2\,CO_2$, oder bei der Verwendung von Natriumsulfat und Kohle: $2\,Na_2SO_4 + 2\,C + 2\,CaCO_3 + 12\,SiO_2 = (Na_2OCaO\,6\,SiO_2)_2 + 3\,CO_2 + 2\,SO_2$. Da die angewandten Materialien niemals chemisch rein sind und meist Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten, wodurch eine Färbung des Glasflusses bewirkt würde (besonders durch Eisenoxydul Grünfärbung), so sucht man durch Zusatz oxydierender Mittel (Arsentrioxyd, Braunstein u s. w.) das Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen, wodurch dann ein fast farbloses Glas resultiert. Auch andere Zusätze, z. B. Zinkoxyd, Antimonoxyd, Mennige, werden gemacht. Diese Mittel wirken teils chemisch durch Oxydation, teils durch Ergänzung verschieden gefärbter Töne zu Weiss (Komplementärfarben); durch das Arsentrioxyd wird auch die dem Glase noch beigemengte Kohle entfernt, $As_2O_3 + 3\,C = As_2 + 3\,CO$. Die Formgebung des Glases geschieht durch Blasen (Hohl- und Tafelglas), oder durch Giessen (Spiegelplatten). Soll z. B. eine Flasche geblasen werden, so holt der Glasbläser mit einem langen eisernen Blasrohr (Pfeife), das auf der einen Seite einen runden Knopf besitzt, mit letzterem etwas Glasmasse heraus, blässt die Masse unter Schwingen und Drehen gleichförmig zur erforderlichen Grösse auf und giebt durch Anwendung der verschiedensten Formen aus Thon, Gips die Form (Gläser, Flaschen u. s. w., Hohlglas). Ähnlich wird das Tafel- oder Walzenglas, Spiegelglas in grösseren Stücken aber durch Giessen auf heisse gusseiserne Platten (Gussglas) hergestellt. Nach vollendeter Formgebung kommen die Glaswaren in den sogenannten Kühlofen, in welchem die Gegenstände in immer weniger heisse Teile desselben gelangen, langsam gekühlt werden, wodurch die beim schnellen Kühlen auftretende Sprödigkeit des Glases vermindert wird. Das sogenannte Hartglas erhält man durch rasches Abkühlen des bis zur Erweichung erhitzten Glases auf die Temperatur heissen Öles, in welches dasselbe getaucht wird. Dieses Glas hat einen bedeutenden Widerstand gegen Stoss, Wurf und Temperaturwechsel, doch zerspringt es infolge von Spannungszuständen oft beim kleinsten Ritzen, in vielen Fällen unter Explosion, zu feinstem Pulver. Presshartglas wird bei rascher Kühlung zwischen 2 Metallplatten gepresst. Drahtglas enthält zur Erhöhung der Festigkeit ein Drahtnetz.

Spiegelfabrikation. Die mit Sand oder Smirgel in verschiedenen Feinheitsgraden, geschliffenen, mit Englischrot polierten Glasplatten erlangen durch Belegung mit Metallen einen Überzug, der das einfallende Licht möglichst vollständig reflektiert. Man stellt Quecksilberspiegel (älteste Art), Silberspiegel (jetzt vielfach fabriziert), auch Goldspiegel dar. Bei den Quecksilberspiegeln, deren Herstellung infolge der Quecksilberdämpfe grosse Gefahren für den Arbeiter in sich birgt, wird die Glasplatte mit einem Zinnamalgam (Zinnquecksilberverbindung) belegt und bei den Silber- und Goldspiegeln wird auf die Glasplatte eine mit einer Reduktionsflüssigkeit (Seignettesalz-, Zucker-Aldehyd, Formaldehyd u. s. w.) versetzte Silber- oder Goldlösung aufgegossen. Das sich langsam ausscheidende Silber legt sich in Form eines dünnen Häutchens spiegelnd an die Glasfläche an, wird nach dem Abgiessen der Lösung und Trocknen durch Weingeistlack geschützt. Silberspiegel werden, wenn irgend die Luft zutreten kann, durch den Schwefelwasserstoffgehalt der letzteren gelb bis braun und schwarz gefärbt. Glas wird durch sogenanntes Poliergold oder Glanzgold, bezw. Silber (s. bei Gold) vergoldet, bezw. versilbert, welche dünne Metallüberzüge im galvanischen Bade verstärkt werden können. Über Glasätzen siehe bei Fluorwasserstoffsäure. Das Glas, bei gewöhnlicher Temperatur spröde, wird in der Wärme weich, so dass es sich leicht biegen, formen und zu den dünnsten elastischen Fäden ausziehen lässt (Glaswolle, angewendet zum Filtrieren von starken Säuren oder Laugen, welche das Filtrierpapier angreifen, bei chemischen Arbeiten). Seine Durchsichtigkeit ver-

dankt das Glas der grossen Homogenität seiner Teilchen. Wird deren Zusammenhang aufgehoben, so erhält man porzellanweisse Masse (Glaspulver). Das specifische Gewicht des Glases ist je nach seiner Zusammensetzung sehr verschieden. Gewöhnliches Fensterglas, Spiegelglas, 2,4—2,6 specifisches Gewicht, bleioxydhaltiges Glas 2,8—3,2, optische Bleigläser bis 5,4. Die Härte des Glases, mit welcher der Glanz, die Politurfähigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Wasser u. s. w. in Zusammenhang steht, ist je nach der Zusammensetzung verschieden. Im allgemeinen steigt dieselbe mit dem Kieselsäuregehalt. Die Sprödigkeit nimmt mit der geringeren Dicke der Glasplatte ab (Glasfäden sind elastisch). Im übrigen spielt, was die Härte, Festigkeit und Elasticität betrifft, die Art der Herstellung, besonders die Kühlung, die grösste Rolle. Denn die physikalischen Eigenschaften sind abhängig von der gegenseitigen Lagerung der kleinsten Teilchen und dem Spannungszustande derselben. Bei plötzlichem Abkühlen, z. B. in kaltem Wasser, wird zwischen den Teilchen der Oberfläche und den Teilchen des Inneren eine hochgradige Spannung eintreten (Glasthränen, welche beim leisesten Stoss zerspringen). Erfolgt dagegen die Kühlung langsam, so haben die kleinsten Teilchen Zeit, sich zu ordnen. Wird das geschmolzene Glas längere Zeit auf dem Schmelzpunkte erhalten, so geht ein Teil des Glases aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand über, wird durch krystallinische Ausscheidungen undurchsichtig trübe, porzellanartig, auch weniger spröde und hart (E n t g l a s u n g). Schnelle Temperaturveränderung verträgt selbst das beste Glas nicht, da Glas ein schlechter Wärmeleiter ist und so die inneren Teilchen nicht genügend schnell der Ausdehnung der äusseren Teilchen folgen können. Ebenso ist Glas ein schlechter Elektricitätsleiter (Anwendung zum Isolieren). Beim Reiben wird Glas positiv elektrisch, die zum Reiben benützte Wolle oder Seide dagegen negativ. Durch anhaltendes Glühen verflüchtigt sich Alkali, das Glas wird strengflüssiger, zuletzt unschmelzbar und undurchsichtig. Das Glas ist undurchlässig für Gase, ist hygroskopisch und wird durch Wasser allmählich zersetzt (Wasserdampf der Luft u. s. w.). Die lineare Ausdehnung des Glases beträgt von 0—100° C. 0,0007—0,0009. Das Glas ist je nach seiner Zusammensetzung verschieden widerstandsfähig gegen Wasser, Atmosphärilien und Chemikalien (B l i n d w e r d e n, M a t t w e r d e n, S c h i l l e r n und B e s c h l a g e n d e s G l a s e s). Hierbei ist die natürliche Oberfläche stets widerstandsfähiger als die geschliffene, am wenigsten widerstandsfähig ist das Glas in feiner Verteilung (Glaspulver). Das Wasser wirkt dadurch, dass es Alkali in Freiheit setzt, welches dann weiter auf das Glas einwirkt. Demgemäss wirken verdünnte Laugen, Ammoniakdämpfe, Schwefelsäuredämpfe, Phosphorsäure, besonders aber Flusssäure, stark korrodierend auf Glas ein. Zur Prüfung des Glases auf seine Widerstandsfähigkeit legt man dasselbe unter eine Glasglocke, in welcher sich rauchende Salzsäure befindet, und lässt dasselbe 24 Stunden den Salzsäuredämpfen ausgesetzt. Ist nach dieser Zeit das Glas unverändert, so ist es gut; ist es matt geworden, zeigt es einen Beschlag. so ist es von ungenügender Zusammensetzung. Sehr widerstandsfähige Gläser haben folgende Zusammensetzung:

K_2O	Na_2O	CaO	MnO	ZnO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	SiO_2	B_2O_3	Alkalimoleküle in 100 Mol.
	11		0,05		5	71,95	12	10,8
	9,8	7,0	0,3	5	3,5	74,4		10,0
b e s t e G l ä s e r f ü r c h e m i s c h e n G e b r a u c h:								
5,8	7,6	10,4			0,3	75,9		11,2
0,6	14,3	11,2	0,4		2,9	70,6		14,6

Da Flüssigkeiten immer mehr oder weniger auf das Glas einwirken und letzteres, wenn auch nur minimale Spuren von Alkalien abgiebt, so empfiehlt es sich für T r i n k g e f ä s s e, besser thönerne, als gläserne Gefässe anzuwenden. Gefärbte Gläser empfehlen sich zur Unschädlichmachung der Lichteinwirkung, besonders für lichtempfindliche Substanzen, namentlich b r a u n e Gläser, welche die chemisch wirksamen

Strahlen absorbieren. Für chemisch-analytische Zwecke, für Thermometer müssen besondere Glassorten hergestellt werden, die im ersteren Falle sehr widerstandsfähig gegen Chemikalien, im letzteren Falle unveränderlich gegen Temperatureinflüsse sind. Mit gewöhnlichem Glase hergestellte Thermometer zeigen nach langem Gebrauche, besonders bei höheren Temperaturen, Änderungen bis zu 10–20° C. Glas wird gefärbt entweder durch die ganze Masse oder nur auf der Oberfläche. Das geschieht durch Auflösen von Metalloxyden im Glasflusse (bei schwach färbenden Metalloxyden), oder bei starkfärbenden Metalloxyden durch Eintauchen einer halb aufgeblasenen Birne in gefärbten Glasfluss und weitere Bearbeitung (Überfangglas). Hauptsache dabei ist, dass die gefärbten Glasflüsse und das zu färbende Glas den gleichen Ausdehnungscoëficienten besitzen. Bei der Glasmalerei werden entweder auf farblose, schwer schmelzbare Glastafeln farbige, leicht schmelzbare, gepulverte Schmelzgläser (bestehend aus einer Schmelze von Kieselsäure, Mennig und Borrax)*) mittels Terpentinöl (auch Lavendelöl, Nelkenöl, Terpentin- oder Dicköl (-Kolophonterpentinöl) abgerieben, aufgetragen und in der Muffel eingebrannt oder — und das ist zumeist der Fall — werden die Gemälde aus farbigen Gläsern zusammengestellt, und dann nur die Schattierungen auf oben beschriebene Weise aufgetragen und eingebrannt. Bei der Glasmosaik (älteste Art) wurden farbige Glastafeln entsprechend geschnitten und mit Fensterblei zusammengefügt. Glas wird gefärbt durch Zinnoxyd — antimonsaures Kali = weiss, durch Eisenoxyd — Goldpurpur = rot, Eisenoxyd – Neapelgelb — Chlorsilber = gelb, Kobaltoxyd – Kupfervitriol = blau, Chromoxyd – Kupferoxyd = grün, Manganoxyd — grosse Mengen Eisenoxydul = schwarz u. s. w. Durch Mischungen erhält man die verschiedensten Nuancen. Die Glasflüsse haben grosses Lösungsvermögen für viele Körper, besonders Salze, Metalloxyde und auch Metalle. Solche heisse Lösungen verhalten sich beim Abkühlen verschieden, je nachdem sie langsam oder schnell abgekühlt werden; z. B. wird Calciumphosphat von schmelzendem Glase bis zu 13–20 % blank aufgenommen. Die Schmelze erstarrt auch beim raschen Abkühlen durchsichtig. Dagegen wird dieselbe beim Erwärmen milchig-trüb (Milchglas). Ähnlich verhält sich Zinnoxyd (Email der Uhrzifferblätter). Geringe Mengen Chromoxyd ergeben grüne Glasflüsse, dagegen erhält man mit 1,5—3 % Chromoxyd Ausscheidungen, Chrom-Aventuringlas. Von den Metallen werden Gold, Silber, Kupfer und Blei leicht aufgenommen (Goldpurpur-, Kupferrubin-, Silberrubinglas). Schon bei der Rotglut der Muffl nehmen Glasuren Gold auf, leichter bei der Weissglut. Je nach dem Goldgehalte, der Abkühlung und dem Wiedererwärmen erhält man farblose, robinrote bis schwarze Gläser. Schmelzglas, Email, ist ein durch eine Mischung von Zinnoxyd und Bleioxyd undurchsichtig weissgefärbtes Glas, farbiges Email ist durch Metalloxyde gefärbt. Email wird zur Verzierung auf Metallgegenständen mit Zellen oder Gruben feucht als Pulver aufgetragen, nach dem Trocknen in der Muffel eingebrannt, zuletzt poliert. Auf Messing und Neusilber haftet das Email nicht vollkommen. Diese Metalle werden daher zuerst verkupfert. Beinglas, ein milchweisses, durchscheinendes Glas (Lampenschirme) wird hergestellt durch Beimischung von Knochenasche zum Glase, 10—20 %. Zur Herstellung künstlicher Edelsteine dient ein Glas aus kieselsaurem Bleioxydkali, gefärbt mit Metalloxyden (38,0 Kieselsäure, 7,9 Kali, 53,0 Bleioxyd). Alabaster- oder Opalglas ist ein kieselreiches, unvollkommen geschmolzenes Glas (1000 Teile Orthokilas, 22 Teile Mennige). Aventurin ist eine braune Glasmasse, in welcher Flitter von metallischem Kupfer fein verteilt sind. Irisierendes Glas wird hergestellt durch einen sehr dünnen Überzug von einem goldhaltigen Wismutoxydfluss. Kryolithglas (Heissgussporzellan) besteht aus 70 % Kieselsäure, 23,8 % Kryolith, 8,9 % Zinnoxyd. Glasperlen

*) Leicht flüssiges Glas zum Aufschmelzen besteht aus 3 Teilen Mennig, 1 Teil Quarz, oder 3 Teilen Mennig, 1 Teil Quarz und ½ Teil calciniertem Borax.

werden vor der Glasbläserlampe geblasen und im Inneren mit der sogenannten Perlenessenz (Weissfischschuppen-, Hausenblasenlösung und Ammoniak) überzogen. Rubinglas ist durch fein verteiltes Gold rot gefärbter Glasfluss. Glas ist für die Strahlen der Wärme verhältnismässig leicht durchlässig. Für gewisse Zwecke, z. B. Schutzbrillen, wird daher an Stelle des Glases der weniger leicht durchlässige Glimmer angewandt.

Calciumkarbid, CaC_2.

Wird im grossen dargestellt durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf eine innige Mischung aus Kalk und Kohle. Bei hoher Temperatur schmilzt es. Es besitzt schwärzlich graue Farbe, blättrig, krystallinische Struktur und wird durch Wasser unter Entwicklung von Acetylengas (s. d.) zersetzt. $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$ (s. auch Acetylen).

Die Calciumverbindungen färben die Flamme gelb-rot; das Calciumspektrum besteht aus orange und grün gefärbten Linien. Aus konzentrierten Calciumlösungen fällen Schwefelsäure und schwefelsaure Salze schwer lösliches Calciumsulfat (Gips). Aus verdünnter Lösung fällen kohlensaure Salze, z. B. kohlensaures Ammonium kohlensauren Kalk, oxalsaures Ammonium, oxalsauren Kalk (empfindlichste Reaktion), phosphorsaures Natrium, phosphorsauren Kalk. Aus einer sauren Lösung von Calciumphosphat fällen kohlensaure Salze nicht kohlensauren, sondern phosphorsauren Kalk. Gipslösung erzeugt in Calciumlösungen keine Reaktion (Unterschied von Baryum und Strontium). Von den Alkalien wird der Kalk durch Fällen mit kohlensaurem Ammonium getrennt. Die Ammoniumsalze werden im eingedampften Filtrate durch Glühen entfernt.

Baryum.*)

Atomgewicht: Ba = 137.

Das Baryum, welches von Bunsen durch Elektrolyse des Baryumchlorides zuerst dargestellt wurde, ist ein hellgelbes Metall, das sich an der Luft rasch oxydiert und bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser energisch zersetzt. Specifisches Gewicht 3,6. Das Baryum findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, sondern in grosser Menge, besonders mit Schwefelsäure verbunden, als schwefelsaurer Baryt (Schwerspat), mit Kohlensäure verbunden als kohlensaurer Baryt (Witherit). Diese beiden Mineralien bilden die Quelle aller anderen Baryumverbindungen. Alle Baryumverbindungen (ausgenommen das unlösliche Baryumsulfat) sind giftig. Baryumhaltige Farben dürfen zur Herstellung und Umhüllung von

*) Der Name kommt von βαρύς, schwer, weil die Baryumverbindungen ein sehr hohes specifisches Gewicht besitzen.

Nahrungs- und Genussmitteln oder kosmetischen Mitteln nicht verwendet werden; ausgenommen sind das unlösliche Baryumsulfat und die Barytlackfarben, sofern sie frei von Baryumkarbonat sind.

Baryumoxyd,

Baryt, Baryum oxydatum causticum, BaO.

Das Baryumoxyd kann nicht analog dem Calciumoxyd durch Glühen des Baryumkarbonates oder Baryumhydroxydes dargestellt werden, da diese Verbindungen beim Glühen an und für sich unverändert bleiben. Giebt man aber Kohle oder Eisen zu, so werden diese Verbindungen zersetzt und in Baryumoxyd übergeführt. $BaCO_3 + C = BaO + 2CO$; $Ba(OH)_2 + Fe = BaO + FeO + H_2$. Leicht erhält man Baryumoxyd auch durch Glühen von salpetrigsaurem Baryum. $Ba(NO_3)_2 = Ba(NO_2) + O_2$; $Ba(NO_2)_2 = BaO + 2N + 3O$. Das Baryumoxyd stellt eine grauweisse zerreibliche Masse dar, welche an der Luft Wasser und Kohlensäure anzieht. In Wasser gebracht, geht das Baryumoxyd unter Erwärmung in Baryumhydroxyd über.

Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$.

Ätzbaryt, Barythydrat, Baryum oxydatum hydricum.

Baryumhydroxyd wird hergestellt, indem schwefelsaurer Baryt mit Kohle geglüht und das erhaltene Schwefelbaryum durch Erhitzen mit Wasser und Kupferoxyd in Baryumhydroxyd übergeführt wird. Die erhaltene, vom gebildeten Schwefelkupfer abfiltrierte Lösung wird zur Krystallisation eingedampft. $BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO$; $BaS + CuO + H_2O = Ba(OH)_2 + CuS$. Auch durch Versetzen einer konzentrierten Baryumchloridlösung mit Natronlauge und Krystallisieren der filtrierten Lösung erhält man Baryumhydroxyd. Das Baryumbydroxyd bildet farblose vierseitige Tafeln, löslich in 3 Teilen heissen und 20 Teilen kalten Wassers (Barytwasser). Das Baryumhydroxyd schmilzt in der Glühhitze analog dem Kalium- und Natriumhydroxyd ohne Zersetzung. Die Lösung wie auch die Krystalle sind ätzend, von stark alkalischer Reaktion, ziehen an der Luft begierig Kohlensäure an. Baryumhydroxyd findet hauptsächlich Verwendung in der analytischen Chemie zur Bestimmung der Kohlensäure in Wasser und in Luft, zur Bestimmung der Schwefelsäure u. s. w.; in der Technik zum Gipshärten; ($CaSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + Ca(OH)_2$); $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$; in der Galvanoplastik u. s. w.

Baryumsuperoxyd,

Baryumhyperoxyd, Baryumperoxyd, Baryum superoxydatum, BaO_2.

Diese Verbindung wird durch Erhitzen von Baryumoxyd in einem Strom trockener Luft oder Sauerstoffgas in Form eines weissen Pulvers erhalten. Mit konzentrierter Schwefel-

säure entwickelt sich wie auch beim Erhitzen über 400° C. Sauerstoff. Verdünnte Säuren zersetzen es unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und der entsprechenden Barytsalze. Hauptsächlichste Anwendung zur Sauerstoffgewinnung (s. d.) und Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd.

Baryumsuperoxydhydrat, $Ba(OH)_4 + 6H_2O$.

Bei längerer Einwirkung von Wasser auf Baryumsuperoxyd erhält man das Baryumsuperoxydhydrat, ebenso beim Fällen einer Wasserstoffsuperoxydlösung mit Barytwasser. Beim Erhitzen geht es in Baryumsuperoxyd über; es dient hauptsächlich zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd. — Verhalten des Baryumsuperoxydes gegen Metallsalze. — Baryumsuperoxyd verhält sich verschieden gegen Metallsalze; während die Salze der unedlen Metalle unter Sauerstoffentwicklung in die betreffenden Hydroxyde übergeführt werden, werden die Salze der edlen Metalle durch Baryumsuperoxyd reduziert. $BaO_2 + 2Fe_2Cl_6 + 6H_2O = Fe_2(OH)_6 + 6BaCl_2 + 3O_2$; $4FeCl_2 + 4BaO_2 + 6H_2O = 2Fe_2(OH)_6 + 4BaCl_2 + O_2$. Ebenso wirken die Mangan-, Chrom-, Aluminium-, Zink-, Cadmium-, Kobalt- und Nickelsalze; aber $HgCl_2 + BaO_2 = Hg + BaCl_2 + O_2$. Chlorsilber wird von Baryumsuperoxyd reduziert. Eine Ausnahme bildet Platinchlorid, indem dasselbe nicht reduziert wird. $2PtCl_4 + 2HCl + BaO_2 = 2PtCl_4 + BaCl_2 + 2H_2O + O$. (Cyansilber wird ebenfalls nicht reduziert.)

Baryumchlorid,

Chlorbaryum, Baryum chloratum, $BaCl_2 + 2H_2O$.

Dieses Salz wird erhalten durch Lösen von kohlensaurem Baryum in Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation; farblose rhombische Tafeln, in 15 Teilen heissen, 2,5 Teilen kalten Wassers löslich, unlöslich in Weingeist. In Salzsäure ist das Baryumchlorid schwer löslich.

Das Baryumchlorid dient in der analytischen Chemie als Reagens, zum Reinigen der Salzsäure von Schwefelsäure, in der Gerberei zur Beschwerung und zum Griffigmachen des Leders, indem daselbe zuerst mit einer Baryumchloridlösung imprägniert und dann mit einer Kaliumsulfatlösung nachbehandelt wird.

Baryumcyanid,

Cyanbaryum, $Ba(CN)_2$.

Man erhält Cyanbaryum durch Sättigen von Baryumhydroxyd mittelst Blausäure. Beim Eindampfen erhält man es in farblosen Krystallen. Es ist leicht in Wasser löslich. Findet Anwendung in der Galvanotechnik in Form einer 20%igen Lösung, indem es, den galvanischen Cyankaliumbädern (besonders Silberbädern) zugesetzt, das durch die Zersetzung des Cyankaliums entstandene, die Ursache von Störungen bildende Kaliumkarbonat, unter Abscheidung von Baryumkarbonat, in Cyankalium zurückverwandelt. $Ba(CN)_2 + K_2CO_3 = BaCO_3 + 2KCN$. Das Cyanbaryum findet auch technische Verwendung bei der Stahlcementierung.

Baryumnitrat,

salpetersaures Baryum, salpetersaurer Baryt, Baryum nitricum, Baryta nitrica, $Ba(NO_3)_2$,

wird erhalten durch Lösen des Baryumkarbonates oder Schwefelbaryums in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation; farblose, oktaëdrische Krystalle, löslich in 3,5 Teilen heissen, 12 Teilen kalten Wassers, nicht in Weingeist. Das Baryumnitrat ist in Salpetersäure schwer löslich; es dient in der analytischen Chemie, in der Pyrotechnik zur Darstellung grünner Flammensätze (s. bei Kaliumchlorat).

Baryumkarbonat,

kohlensaures Baryum, kohlensaurer Baryt, Baryum carbonicum, $BaCO_3$.

Es findet sich in grossen Mengen als Mineral (Witherit), besonders in England, im Salzburgischen und in Steiermark und ist der Hauptausgangspunkt für die Herstellung der Baryumsalze; specifisches Gewicht 4,2—4,3. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Fällen einer Barytsalzlösung mit kohlensaurem Natrium. In Wasser ist der kohlensaure Baryt fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Säuren mit Ausnahme von Schwefelsäure.

Kohlensaurer Baryt dient ausser zur Herstellung von Baryumsalzen zur Fabrikation von Barytporzellan, in der analytischen Chemie, auch findet es als Rattengift Verwendung.

Baryumchlorat,

chlorsaures Baryum, chlorsaurer Baryt, Baryum chloricum, $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$,

wird erhalten durch Sättigen der Chlorsäure mittels Ätzbaryt; farblose, durchsichtige, prismatische Krystalle, löslich in gleichen Teilen heissen, 4 Teilen kalten Wassers und in 35 Teilen Weingeist. Dieselbe Vorsicht, die beim Kaliumchlorat (s. d.) anzuwenden ist, gilt auch für dieses Salz.

Es findet Verwendung besonders in der Pyrotechnik zur Herstellung grüner Flammen, in der Kattundruckerei zum Anilinschwarzdruck u. s. w.

Baryumsulfid,

Schwefelbaryum, Baryum sulphuratum, BaS,

wird beim Glühen von Schwerspat mit Kohle in Form eines weissgrauen Pulvers erhalten. $BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$.

In Wasser ist es schwer löslich und findet Anwendung bei der Metallfärbung und als Enthaarungsmittel (Depilatorium: 50 Teile Baryumsulfid, 25 Teile Stärkmehl, 25 Teile Zinkoxyd werden mit Wasser zu einer Paste angerieben, auf die Haut aufgetragen und in 10 Minuten abgewaschen).

Baryumsulfat,

schwefelsaures Baryum, schwefelsaurer Baryt, Baryum sulphuricum, Baryta sulphurica, $BaSO_4$.

Baryumsulfat kommt in grosser Menge als Schwerspat in der Natur vor; specifisches Gewicht 4,1—4,7; er ist als solcher ein Ausgangspunkt für die Herstellung der Baryumsalze. Künstlich wird das Baryumsulfat erhalten durch Fällung löslicher Baryumsalze mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen. In Wasser ist er unlöslich; dagegen ist der frisch gefällte schwefelsaure Baryt nicht ganz unlöslich in starker Salzsäure und starker Salpetersäure, sowie in verschiedenen Salzlösungen. Beim Versetzen einer konzentrierten Baryumacetatlösung mit einer konzentrierten Lösung von Aluminiumsulfat erhält man eine kolloïdale Modifikation des Baryumsulfats. Sowohl der natürliche, gemahlene als auch künstlich dargestellte schwefelsaure Baryt findet in der Farbentechnik vielfach Anwendung.

Der natürliche schwefelsaure Baryt, Schwerspat, besitzt, wenn auch noch so fein gemahlen, als Farbe keine genügende Deckkraft, weder mit Wasser noch mit Öl. Derselbe wird hauptsächlich den Farben als Verfälschungs- und Beschwerungsmittel zugesetzt und vermindert die Deckkräftigkeit der Farben. Der künstlich hergestellte schwefelsaure Baryt, der im Handel verschiedene Namen führt (Permanentweiss, Mineralweiss, Barytweiss, Neuweiss, Blanc fixe), ist eine wertvolle Farbe, indem er vermöge seiner geeigneten Struktur und Verteilung weniger als Ölfarbe denn als Wasserfarbe eine grosse Deckkraft besitzt. Diese Farbe ist unveränderlich am Lichte und an der Luft, lässt sich mit allen Farbkörpern und Bindemitteln ohne Veränderung mischen. Je nach der Art der Herstellung ist die Deckkraft des Blanc fixe sehr verschieden. Da der künstlich hergestellte schwefelsaure Baryt beim Trocknen hart und körnig wird und sich dann schwer in Wasser verteilt, ist derselbe im Handel meist in Form einer ca. 20 % Wasser enthaltenden Paste. Als Malerfarbe ist auch eine Verbindung von 85—89 % schwefelsaurem Baryt mit 10—15 % Schwefelzink unter dem Namen Lithopon im Handel (auch Zinkolith genannt), welche eine gute Deckfarbe ist, unveränderlich an Licht und Luft, mischbar mit allen Farben und Bindemitteln; sie wird hergestellt durch Fällen einer Schwefelbaryumlösung mit Zinksulfat. Schwefelsaurer Baryt findet eine grosse Anwendung ausserdem zu Appreturen, als Füllmittel für Papiermassen, als Beschwerungsmittel für Leder, Herstellung von Barytporzellan u. s. w.

Das schwefelsaure Baryum ist im Gegensatze zu den anderen Baryumsalzen infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser und Säuren nicht giftig.

Die Baryumsalze färben die Flamme besonders beim Befeuchten mit Salzsäure gelbgrün. Schwefelsäure erzeugt in Barytsalzlösungen einen in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat, welches beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten in kohlensauren Baryt übergeführt wird. Gipslösung und Strontiumsulfatlösung erzeugen in Barytsalzen einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat (Unterschied von Calcium). Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum.

Strontium.

Sr.

Atomgewicht: Sr = 87,5.

Das Strontium wurde gleich dem Baryum von Bunsen elektrolytisch aus Strontiumchlorid dargestellt, ein messinggelbes Metall, an der Luft leicht oxydierbar, das Wasser zersetzend, vom specifischen Gewichte 2,5. In der Natur findet sich das Strontium, ganz analog dem Baryum, besonders als schwefelsaures Strontium, Cölestin und als kohlensaures Strontium, Strontianit. Diese Verbindungen bilden das Ausgangsmaterial zur Herstellung aller Strontiumverbindungen.

Strontiumoxyd,

Strontium oxydatum, SrO,

Strontiumhydroxyd,

Strontium oxydatum hydricum, Ätz-Strontian, $Sr(OH)_2 + 8H_2O$.

Diese Verbindungen verhalten sich ganz ähnlich den Baryumverbindungen. Doch zerfällt das Strontiumhydroxyd beim Glühen in Wasser und Strontiumoxyd, aber viel schwieriger als das Calciumhydroxyd.

Strontiumchlorid,

Chlorstrontium, Strontium chloratum, $SrCl_2 + 6H_2O$,

bildet hexagonale Tafeln, löslich in Wasser und Weingeist, dem letzteren beim Brennen eine intensivere Farbe erteilend.

Strontiumkarbonat,

kohlensaures Strontium, Strontium carbonicum, $SrCO_3$,

findet sich in grossen Mengen in der Natur als Strontianit, besonders in Schottland, im Salzburgischen, in Sachsen, im Harz, in Westfalen u. s. w. Weisses, in Säuren lösliches Pulver, das beim Glühen allmählich in Ätzstrontian übergeht.

Kohlensaures Strontium wird in grosser Menge in der Zuckerfabrikation verwendet.

Strontiumsulfat,

schwefelsaures Strontium, Strontium sulphuricum, $SrSO_4$,

findet sich in der Natur in grossen Mengen als Cölestin in Sicilien, England, Ungarn, Österreich, Italien, Frankreich, Kanada, Schlesien, Neugranada u. s. w. Künstlich wird es erhalten durch Fällen eines löslichen Strontiumsalzes mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze. In Wasser ist es schwer löslich, doch nicht unlöslich. Mit kohlensaurem

Ammonium längere Zeit digeriert oder mit Sodalösung gekocht, geht es in Strontiumkarbonat über (Trennung von Baryt).

Strontiumnitrat,

salpetersaures Strontium, salpetersaurer Strontian,

$Sr(NO_3)_2 + 4H_2O$,

wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Strontium in Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation; monokline Prismen, leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol (Trennung von Calcium); es färbt Weingeistflammen karmesinrot. Anwendung in der Feuerwerkerei.

Die alkalischen Erden unterscheiden sich von den Alkalien dadurch, dass ihre Lösungen durch kohlensaures Ammonium bei Gegenwart von Chlorammonium (welches etwa vorhandene Magnesia in Lösung enthält) als Karbonat gefällt werden. Etwa vorhandene Magnesia wird im Filtrate durch phosphorsaures Natrium oder Barytwasser gefällt.

Unterschied der Erdalkalien. — Gipslösung fällt Baryumsalze sofort, Strontiumsalze nach einiger Zeit, Calciumsalze nicht. Strontiumsulfatlösung fällt Baryumsalze sofort, Strontium- und Calciumsalze nicht. Calciumsalze färben die Flamme gelbrot, Strontiumsalze karmesinrot, Baryumsalze gelbgrün, Baryumnitrat und Strontiumnitrat sind in Alkohol unlöslich, Calciumnitrat darin löslich. Calcium- und Strontiumsulfat werden durch kohlensaures Ammonium, oder mit Sodalösung gekocht, zersetzt, d. h. in kohlensaure Salze übergeführt; Baryumsulfat bleibt, auf dieselbe Weise behandelt, unverändert.

3. Gruppe des Magnesiums.

Das Magnesium bildet eigentlich eine Gruppe für sich, der sich das Berylium, das sich den Erden nähert, — ferner Zink, Cadmium und Quecksilber von den Schwer-Metallen einreihen lassen.

Im Magnesium ist der alkalische Charakter, der sich von den Alkali-Metallen durch die Erdalkali-Metalle abschwächt, ganz schwach geworden. Es ist luftbeständig und zersetzt das Wasser nur schwierig, selbst in der Siedehitze. Das Sulfat ist löslich. Diese Metalle sind zweiwertig.

Magnesium.

Atomgewicht: Mg = 24.

Dieses Metall bildet den Übergang von den alkalischen Erd-Metallen zu den Erd-Metallen und wurde 1808 von Davy durch Elektrolyse des Magnesiumchlorides erhalten. Das Magnesium findet sich in der Natur sehr verbreitet und in grossen Mengen als ein fast steter Begleiter des Calciums in den ver-

schiedensten Verbindungen der Erdrinde, Mineralien und Gesteine. Wir finden es hauptsächlich mit Kohlensäure verbunden in grossen Lagern als Magnesit ($MgCO_3$), mit Calciumkarbonat verbunden als Dolomit ($MgCO_3 + CaCO_3$), ganze Gebirgslager bildend. In den Salzablagerungen von Stassfurt findet man kolossale Mengen von Magnesiumsalzen, so den Kieserit, $MgSO_4H_2O$, Kainit, $MgSO_4KCl + 6H_2O$, Carnallit, $MgCl_2KCl + 6H_2O$. Das schwefelsaure Magnesium (Bittersalz) finden wir in verschiedenen Mineralquellen und Soolen (Bitterwässer), das Magnesiumchlorid im Meerwasser. Mit Thonerde verbunden bildet es den Spinell, $MgOAl_2O_3$, mit Kieselerde verbunden verschiedene Mineralien, so den Talk, Asbest, Meerschaum, Olivin, Amianth, Serpentin u. s. w. In Verbindung mit Phosphorsäure bildet das Magnesium gleich dem Calcium einen Bestandteil der Knochen und Zähne, der tierischen Exkremente, der Pflanzenasche u. s. w.

Ein erwachsener Mensch von ca. 70 kg Gewicht enthält ca. 50 g Magnesium. In den Erdbewohnern, zu 1400 Millionen angenommen, sind allein 71 Millionen kg Magnesiummetall enthalten. In der täglichen Nahrung nehmen wir ungefähr 0,2 g Magnesium in den verschiedensten Verbindungen zu uns.

Das Magnesium-Metall wird hergestellt durch Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes Magnesiumchlorid oder Carnallit oder durch Elektrolyse des geschmolzenen Carnallites in eisernen Tiegeln mit Kohlenanoden. Das Metall sammelt sich dann in geschmolzenen Kugeln und wird durch Umschmelzen gereinigt. Es ist ein silberweisses, glänzendes Metall, welches im Handel in Form von Platten, Stäben, Würfeln, feinem Pulver, von Draht, von Band vorkommt. Specifisches Gewicht 1,75.*) Es ist spröde und lässt sich erst bei 200° C. hämmern und pressen, und zu dünnsten Blättchen auswalzen. In gewöhnlicher Weise kann es nicht zu Draht ausgezogen werden, sondern erst durch hydraulischen Druck. Schmelzpunkt 400 bis 500° C. Bei heller Rotglut destilliert es; beim Schmelzen und Giessen des Magnesiums ist Vorsicht nötig, da das Metall bei zu hoher Temperatur verbrennt. Am besten schmilzt man es unter einer Decke von Kaliumchlorid. Der Entzündungspunkt des Magnesiums liegt nahe dem Schmelzpunkte. Das Magnesium brennt an der Luft mit hellem Lichte unter Entwicklung eines weissen Rauches von Magnesiumoxyd, indem das gebildete Magnesiumoxyd glühend wird. Die Lichtintensität des verbrennenden Magnesiums ist eine sehr grosse und enthält das Licht sehr viele chemisch-wirksame Strahlen.

Daher Anwendung in der Photographie (sogenanntes Blitzlicht), ferner zu Beleuchtungszwecken, Signalfeuern u. s. w. Zur Beleuchtung mit Magnesiumlicht dient Magnesiumdraht oder Magnesiumband. In den eigens konstruierten Magnesiumlampen rollt sich der Magnesiumdraht ab. Magnesiumblitzlicht für photographische Zwecke ist eine Mischung aus gleichen Teilen Magnesiumpulver und chlorsaurem Kalium. Diese Mischung ist explosiv. Magnesiumpulver dient auch als Beigabe zu bengalischen Feuern, Fackeln (Zinkröhren, gefüllt mit magnesium-

*) 1 m Magnesiumband wiegt ca. 0,5 g.

haltigen Flammansätzen). Auch die Legierung des Magnesiums mit Zink brennt mit sehr hellem Lichte. Ferner dient das Magnesium in der Metallurgie zum Reinigen des Kupfers, Nickels, Neusilbers, Stahls bezw. zur Reduktion der betreffenden Oxyde, dann als Entwässerungsmittel (z. B. Anilinöle) u. s. w.

Das Magnesium zersetzt in der Wärme das Wasser. (25° C.) und überzieht sich an feuchter Luft mit einer Schichte von Magnesiumhydroxyd. Säuren lösen dasselbe leicht auf, Alkalien sind ohne Wirkung. Das Magnesium des Handels enthält sehr geringe Mengen anderer Metalle, Silicium, Eisen, Aluminium, auch Kohlenstoff. Das Magnesium dient in der Chemie als energisches Reduktionsmittel.

Magnesiumoxyd,

Bittererde, Talkerde, gebrannte Magnesia, Magnesium oxydatum, Magnesia usta, MgO.

Magnesiumoxyd entsteht beim Verbrennen von Magnesium an der Luft oder im Sauerstoffe, beim Erhitzen des Hydroxydes oder des Magnesiumkarbonats. Auf letztere Weise wird das Magnesiumoxyd industriell hergestellt, indem ein basisches Magnesiumkarbonat (Magnesia carbonica des Handels) geglüht wird, bis alle Kohlensäure entwichen ist, und das Präparat, mit Wasser angerührt, auf Zusatz von Säure nicht mehr braust. $4MgCO_3 + Mg(OH)_2 + H_2O = 5MgO + 4CO_2 + 2H_2O$. 412 Teile Magnesiumkarbonat geben 200 Teile Magnesiumoxyd. Das Magnesiumoxyd stellt ein leichtes, weisses Pulver dar, welches durch fortgesetztes Glühen schwerer und körniger wird (schwere Magnesia). Ebenfalls wird ein dichteres Magnesiumoxyd erhalten durch Glühen von dichterem Magnesiumkarbonat (s. d.). Magnesiumoxyd ist in 5000 Teilen Wasser löslich, reagiert schwach alkalisch. An der Luft zieht das Magnesiumoxyd Wasser und Kohlensäure an, muss daher in geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Mit Wasser angerührt wird das Magnesiumoxyd nach einiger Zeit breiartig infolge einer Wasseraufnahme und Bildung von Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$. Beim Glühen leuchtet das Magnesiumhydroxyd (Bestandteil des Auer'schen Gasglühlichtes). Frisch gebranntes Magnesiumoxyd erhärtet mit Wasser.

Technisches Magnesiumoxyd wird hergestellt durch Glühen von Magnesit oder von Dolomit. Bei vorsichtigem Glühen des letzteren verliert zwar das Magnesiumkarbonat die Kohlensäure, während das Calciumkarbonat unzersetzt bleibt (Verwendung zu Steinkittpulvern in Verbindung mit Magnesiumchloridlösung).

Mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglüht, giebt Magesiumoxyd eine frisch-rote, unschmelzbare Masse (charakteristische Reaktion für Magnesium).

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$,

wird aus Magnesiumsalzlösungen durch Natron- oder Kalilauge als weisser voluminöser Niederschlag gefällt und bildet sich bei längerem Zusammensein von Magnesiumoxyd mit Wasser,

stellt bei 100° C. getrocknet ein weisses in Wasser unlösliches Pulver dar, welches feucht rotes Lakmuspapier bläut. Leicht löslich ist es in Ammoniumsalzen, z. B. Chlorammonium, damit Doppelsalze bildend, welche durch Ammoniak und kohlensaures Ammonium nicht gefällt werden. Dieses Verhalten dient zur Trennung der Magnesia- von den Erdalkalien.

Magnesiumsuperoxydhydrat.

Beim Versetzen einer Wasserstoffsuperoxydlösung mit Magnesiumoxyd entsteht basisches Magnesiumsuperoxydhydrat. $3Mg(OH)_2 + MgO(OH)_2$. Es reagiert alkalisch und ist der wirksame Bestandteil, wenn bei der Wasserstoffsuperoxydbleiche Magnesiumoxyd zugesetzt wird. Beim Erwärmen der Lösung giebt diese Verbindung den Sauerstoff langsam ab.

Magnesiumkarbonat,

kohlensaures Magnesium, kohlensaure Magnesia, Magnesia carbonica, $MgCO_3$.

Das dem Calciumkarbonat analoge neutrale Magnesiumkarbonat finden wir in der Natur in grossen Mengen als Magnesit besonders massenhaft in den steierischen Alpen, mit Calciumkarbonat verbunden als Dolomit, Gebirgslager bildend. Dieses neutrale Karbonat erhält man durch Verdunsten einer Lösung von doppelkohlensaurem Magnesium in Form von feinen Nadeln, $MgCO_3 + 5H_2O$. Das doppeltkohlensaure Magnesium bildet einen Bestandteil unserer Quellwässer, und scheidet sich beim Stehen, beim Abdampfen das Magnesiumkarbonat neben dem Calciumkarbonat in Form eines Sinters ab. Magnesiumkarbonat ist in Wasser etwas löslich (in 2500 Teilen) und verursacht in den meisten Fällen die alkalische Reaktion des Abdampfrückstandes von Quellwässern.

Magnesit findet vielfach Verwendung zur Herstellung von Magnesiasteinen, Magnesiumziegeln (besitzen hohe Feuerfestigkeit), zur Ausfüllung von Schmelzräumen, Herstellung von Steinkitten. Magnesitpulver, ebenso Dolomitpulver, giebt mit Wasserglas eine in 24 Stunden steinhart werdende Masse

Basische Magnesiumkarbonate.

In der Natur findet sich die Verbindung $3MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 3H_2O$ als Hydromagnesit. Beim Fällen einer Lösung von Magnesiumsulfat mit kohlensaurem Kalium oder Natrium erhält man einen Niederschlag, der, je nachdem die Fällung warm oder kalt vorgenommen wird, verschiedene Zusammensetzung besitzt, d. h. abwechselnde Mengen von Magnesiumkarbonat, Magnesiumhydroxyd und Wasser enthält. Das in grossen viereckigen, leichten, weissen Stücken im Handel vorkommende Magnesiumkarbonat, Magnesia alba, Magnesia carbonica oder Magnesia subcarbonica, kurz auch Magnesia genannt, entspricht meist der Zusammensetzung $4MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4H_2O$. Diese leichte Magnesia ist ein sehr lockeres,

leichtes Pulver und stellt unter dem Mikroskope rundliche und unförmliche Körnchen dar, gemischt mit feinen Prismen. Werden bei der Darstellung der Magnesia heisse Lösungen verwendet, dann die ganze Mischung eingedampft und mit Wasser ausgelaugt, so erhält man Magnesiumkarbonat in dichterer Form als schwereres Pulver, sogenannte schwere oder englische Magnesia. Unter dem Mikroskope bestehen die Produkte aus rundlichen Körnchen.

Es ist dies ein Beispiel, dass je nach der Art der Herstellung ein und derselbe Körper verschiedene physikalische Eigenschaften erhalten kann. Das Mikroskop dient in solchen Fällen als wichtiges Hilfsmittel, solche Modifikationen zu unterscheiden. Die kohlensaure Magnesia (basische) findet Verwendung in der Medizin als säurebindendes Mittel, zu Zahnpulvern, ferner in der Technik zum Einstäuben von Steindruck u. s. w. Das Magnesiumkarbonat bildet mit Kalium- und Ammoniumkarbonat Doppelsalze. Diese Verbindungen spielen in der chemischen Industrie, besonders bei der Herstellung der Pottasche eine grosse Rolle, indem durch Magnesium-Ammoniumkarbonat lösliche Kalisalze in schwer lösliches Magnesium-Kaliumkarbonat übergeführt werden, $MgCO_3 K_2CO_3 + 4 H_2O$, welch letzteres beim Erhitzen in Kaliumkarbonat einerseits, Magnesiumkarbonat andererseits umgesetzt wird.

Magnesiumhypochlorit,

Magnesium hypochlorosum, $Mg(ClO)_2$.

Diese Verbindung ist nur in Lösung bekannt und dient als Bleichmittel (Chlormagnesia, Bleichmagnesia), wird hergestellt durch Versetzen einer Lösung von 10 Teilen Chlorkalk in 200 Teilen Wasser mit einer solchen von 10 Teilen Magnesiumsulfat und 20 Teilen Wasser. Diese Lösung hat vor dem Chlorkalk den Vorzug, dass, was besonders bei feineren Stoffen von Wichtigkeit ist, die beim Chlorkalk vorhandene Nebenwirkung des Ätzkalkes wegfällt. Beim Bleichen von Leinen werden vor der Verwendung 20% Soda zugesetzt. Die Lösung der unterchlorigsauren Magnesia ist unter dem Namen Crommwell'sche Flüssigkeit bekannt.

Magnesiumchlorid,

Chlormagnesium, Magnesium chloratum, $MgCl_2 + 6H_2O$,

findet sich im Meerwasser, in vielen Mineralquellen, in grosser Menge im Carnallit der Stassfurter Abraumsalze. Man erhält es durch Lösen des Magnesits in Salzsäure und wird in grosser Menge als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Chlorkalium und Carnallit erhalten. Es stellt eine krystallinische, hygroskopische Masse dar, löslich in 0,6 Teilen Wasser. Erhitzt, entweicht bei 120° C. das Wasser unter gleichzeitiger Zersetzung eines Teiles Magnesiumchlorid in Salzsäure und Magnesiumoxyd und Hinterlassung von Magnesiumoxychlorid. Durch Erhitzen des Doppelsalzes Magnesium-Ammoniumchlorid, $MgCl_2.2NH_4Cl$, erhält man ohne Zersetzung wasserfreies Magnesiumchlorid, welches bei 708° C. schmilzt und unzersetzt destilliert.

Magnesiumchlorid findet vielfache Verwendung, so z. B. zur Herstellung von Stoffappreturen, zur Erzeugung grösserer Weichheit und Geschmeidigkeit. Die damit behandelten Stoffe dürfen jedoch nicht heiss getrocknet werden, indem sonst durch Zersetzung eines Teiles

Chlormagnesium freie Salzsäure auftritt. Letzterer Eigenschaft wegen dient das Magnesiumchlorid zum Karbonisieren der Wolle. In Verbindung mit gebranntem Magnesit oder Dolomit dient eine konzentrierte Magnesiumchloridlösung zu sogenanntem Steinkitt (Sorel's Cement) oder Magnesiacement (Albolith), indem eine solche Mischung nach einiger Zeit steinhart wird. Mit diesem Magnesiacement werden durch Mischen mit Infusorienerde, Quarzpulver, Gips u. s. w. vielfach künstliche Steinmassen hergestellt. Weisser Cement wird hergestellt durch Mischen von 15 Teilen gefällter Kieselerde mit 1000 Teilen Magnesiumoxyd (gemischt mit Magnesiumchloridlösung). Diese Cemente besitzen alle grosse Härte, sind aber nicht wasserbeständig. Zusatz von Quarzsand, Granit, Sandsteinpulver u. s. w. erhöht die Festigkeit. Solche Massen dienen auch zur Herstellung künstlicher Lithographiesteine, Mühlsteine u. s. w.

Eine Lösung von Magnesium- und Ammoniumchlorid nebst Ammoniakflüssigkeit ist die sogenannte Magnesiamixtur, welche in der analytischen Chemie zur Bestimmung der Phosphorsäure dient.

(110 Teile Chlormagnesium, 140 Teile Chlorammonium, 700 ccm 8prozentige Ammoniakflüssigkeit, 1300 ccm Wasser.)

Magnesiumsulfat,

schwefelsaures Magnesium, schwefelsaure Magnesia, Bittersalz, Magnesium sulphuricum, $MgSO_4 + 7H_2O$.

Das Magnesiumsulfat ist in der Natur sehr verbreitet als Bestandteil des Meerwassers, vieler Mineralquellen, Bitterwässer (z. B. Ofener Bitterwasser). In grösster Menge aber findet es sich in den Stassfurter Abraumsalzen abgelagert als Kieserit, $MgSO_4.H_2O$, Reichardtit, $MgSO_4.7H_2O$, Kainit, $MgSO_4K_2SO_4.MgCl_2 + 6H_2O$, Polyhalit, $MgSO_4K_2SO_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$, Schönit, $MgSO_4K_2SO_4 + 6H_2O$. Diese Salzablagerungen sind gegenwärtig der Ausgangspunkt für alle anderen Magnesiumsalze, besonders der Kieserit, während früher die Magnesiumverbindungen aus den natürlichen Bitterwässern und als Nebenprodukt der Mineralwasserfabrikation, wobei Magnesit mit Schwefelsäure zersetzt wird (zur Kohlensäuredarstellung) erhalten worden sind. Magnesiumsulfat bildet je nach der Art der Krystallisation grössere oder kleinere farblose rhombische Prismen von salzig-bitterem Geschmacke, welche sich bei mittlerer Temperatur in gleichen Teilen Wasser lösen, welche Lösung neutral reagiert. In warmer Luft verwittert dieses Salz unter Verlust eines Moleküls Krystallwasser. Beim Erhitzen auf 120° C. verliert es 6 Moleküle Krystallwasser, während ein Salz $MgSO_4H_2O$ bleibt. Das letzte Molekül Wasser entweicht erst bei 200—230° C. Ein Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser ist als sogenanntes entwässertes Magnesiumsulfat im Handel. Da das letzte Molekül Wasser im Magnesiumsulfat erst bei 200° C. entweicht, so muss dieses fester als die anderen 6 Moleküle gebunden sein. Man nennt dieses daher Konstitutionswasser im Gegensatz zu dem leichter entfernbaren Krystallisationswasser. Zum Ausdrucke dieses Verhältnisses schreibt man auch wohl die Formel $SO_2\begin{cases} O-MgOH \\ OH \end{cases} + 6H_2O$. Das Konstitutionswasser des Mag-

nesiumsulfates ist in verschiedenen Doppelsalzen durch Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat vertreten, z. B. $MgSO_4K_2SO_4 + 6H_2O$. In dieser Beziehung verhalten sich dem Magnesiumsulfat ganz ähnlich die Sulfate des Zink-, Eisen-, Kobalt- und Nickeloxyduls. Auch sind diese Salze isomorph, d. h. sie besitzen gleiche Krystallform.

Das Magnesiumsulfat findet vielfach Anwendung in der Medizin als Abführmittel, als Flammenschutzmittel für Gewebe, Holz u. s. w. (4 Teile Borax, 3 Teile Magnesiumsulfat, 20 Teile Wasser), zur Herstellung von Appreturen, zum Walkechtmachen der Stoffe, indem dieselben zuerst mit Magnesiumlösungen imprägniert, dann durch Sodalösung gezogen werden (Entstehung von Magnesiumkarbonat), für Anilin- und Azofarben, zur Herstellung künstlicher Eiskrystalle z. B. auf Christbäumen u. s. w.

Magnesiumphosphate.

Dieselben sind ganz analog den Calciumphosphaten zusammengesetzt. Das tertiäre Magnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, befindet sich in den Knochen, in den Aschen der Getreidesamen und anderen Pflanzenaschen, im Harn und in Harnsedimenten. Das Dimagnesiumphosphat, $MgHPO_4$, erhält man durch Fällen einer Magnesiumsalzlösung mittels Natriumphosphat; bei Gegenwart von Ammoniak fällt hingegen ein krystallinisches Doppelsalz aus,*) Magnesium-Ammoniumphosphat (Trippelphosphat) = $MgPO_4NH_4 + 6H_2O$, welches beim Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia, $Mg_2P_2O_7$, übergeht. (Dient zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Magnesiums einerseits, der Phosphorsäure andererseits.) Das saure Magnesiumphosphat ist nicht bekannt.

Magnesiumsilikate.

Magnesiumsilikate von verschiedener Zusammensetzung erhält man durch Fällen von Magnesiumsalzlösungen mit Wasserglaslösungen. Magnesiumsilikate sind in der Natur vielfach verbreitet, besonders auch Doppelsilikate des Magnesiums, Calciums und Aluminiums. Magnesiumsilikate sind Olivin, SiO_4Mg_2, Serpentin, $Si_2O_7Mg_3 + H_2O$ (vielfach zu Kunststeinen verwendet), Meerschaum, $Si_3O_8Mg_2 + 2H_2O$; Talk (Speckstein, Talkstein, Talcum venetum), $Si_5O_{14}Mg_4$, specifisches Gewicht 2,7, besteht aus 64 % Magnesium, 36 % Kieselsäure. Talk findet findet vielfache Verwendung, zur Herstellung von Leuchtgasbrennern, als Einstäubungsmittel, Schmiermittel, zu Schminken (mit Zinkoxyd), zur Herstellung weicher Kreiden u s. w. Mit Wasserglas erhärtet derselbe. Ein Magnesium-Calciumsilikat $(MgCa)OSiO_2$ (Amphibol) ist der Asbest oder Federalaun (Alumen plumosum). Er kommt vor in dichten Massen, oder in weissen, biegsamen, seidenglänzenden langen oder kurzen Fasern; er dient zur Herstellung von Dichtungen in Maschinenteilen, als schlechter Wärmeleiter, zur Herstellung von unverbrennlichen Geweben, Herstellung von Asbestporzellan u. s. w. Ein Doppelsilikat von Magnesium nnd Aluminium ist der Chlorit, $8MgO.Al_2O_3 5SiO_2 + 7H_2O$.

Die Magnesiumsalze sind alle mit Ausnahme der Silikate in Wasser löslich. Aus ihren Lösungen fällen Ätzalkalien

*) Findet sich in Sedimenten des alkalischen Harnes, auch in Harnsteinen.

Magnesiumhydroxyd, kohlensaure Alkalien basische Magnesiumkarbonate. Ammoniumsalze verhindern durch Bildung von Doppelsalzen diese Fällungen; auch lösen sie die gefällten Magnesiumverbindungen auf. In mit Ammoniak und Chlorammonium versetzten Magnesiumlösungen erzeugt Natriumphosphat einen charakteristischen krystallinischen Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat. Magnesiumsalzlösungen werden durch Barytwasser und Quecksilberoxyd gefällt (Trennung von den Alkalien).

4. Gruppe der Erd-Metalle

nennt man eine Gruppe von Leicht-Metallen, deren Oxyde erdige Natur besitzen. Hierher gehört das Aluminium, dem sich Beryllium und die seltenen Erd-Metalle: Skandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium, Cer, Didym, Erbium, Terbium, Thulium, Samarium, Holmium anreihen. Das Aluminium ist schon ein vollständiges Metall, dessen Oxyd teils basischen, teils säureartigen Charakter besitzt.

Aluminium (Thonerdemetall).

Atomgewicht: Al = 27.

Dieses zu den auf der Erde verbreitetsten Elementen gehörige Metall*) wurde 1827 von Wöhler durch Zersetzung von Aluminiumchlorid mittels Natriums dargestellt. Das Aluminium, welches gegenwärtig in überaus grossen Mengen elektrolytisch hergestellt wird (ca. 400000 Kilo im Jahre) ist seinem Vorkommen nach ein sehr gewöhnliches Metall, gehörte aber lange Zeit infolge seiner schwierigen Herstellungsweise zu den teueren Metallen (z. B. kostete 1854 1 Kilo Aluminium 3000 frcs., während gegenwärtig das Kilo ca. 5 Mk. kostet). In grösster Menge findet sich das Aluminium als Doppelsilikat in den Feldspaten (Bestandteil des Granit, Gneis) und deren Verwitterungsprodukten, dem Thon, ferner als Fluorid im Kryolith, $Al_2Fl_6 + 6NaFl$, in den Glimmern, als mehr oder weniger reines Aluminiumoxyd im Smiergel, Korund, Saphir, Rubin, als Hydroxyd im Diaspor, Beauxit, Hydrargyllit, als Sulfat in den natürlichen Alaunen. Früher wurde das Aluminium hauptsächlich durch Reduktion von Aluminiumnatriumchlorid oder von Kryolith mittels Natriums gewonnen, $AlCl_3NaCl + 3Na = Al + 4NaCl$. Gegenwärtig wird dasselbe fast nur mehr auf elektrolytischem Wege hergestellt. Hierzu dient natürlich vorkommende Thonerde, der Beauxit und der Korund.

*) Auch Silber aus Lehm genannt.

Das durch die Wärme des elektrischen Stromes geschmolzene Aluminiumoxyd, welchem als Fluss- und Leitungsmittel Kryolith zugegeben wird, wird durch den Strom zersetzt und während der Elektrolyse beständig ergänzt Ein eiserner, isoliert aufgestellter, mit Kohle ausgefütterter Schmelztiegel, durch dessen Boden der negative Metallpol eingeführt wird, während den positiven Pol ein Kohlenstab bildet, dient zur Aufnahme der Thonerde (geschmolzene Lösung von Thonerde in Kryolith). Der Widerstand dieser Masse ist so gross, dass der Strom die zur Erhaltung der Masse im flüssigen Zustande nötige Wärme liefert. Am negativen Pole scheidet sich das Aluminium, am positiven Pole Sauerstoff ab, der die Kohle des positiven Poles verbrennt. Das Aluminium wird von Zeit zu Zeit abgelassen. $Al_2O_3 = Al_2 + O_3$.

Durch Reduktion mit Kohle oder durch Elektrolyse wässeriger Aluminiumsalzlösungen lässt sich das Aluminium nicht herstellen. Das Aluminium ist von zinnweisser Farbe, von lebhaftem Glanze, schönem Klange, etwa von der Härte des Silbers. Es ist sehr dehnbar, lässt sich strecken und zu Draht ausziehen, auch zu Blech auswalzen, auch zu feinsten, dünnen Blättchen (Blattaluminium) ausschlagen. Die Festigkeit des Aluminiums steht zwischen der von Zinn und Zink; spec. Gew. 2,64 gegossen, 2,70 gewalzt, Schmelzpunkt ca. 700° C. Das Aluminium gehört zu den leichten Metallen, deren Eigenschaften es teilt (z. B. beständige Oxyde). Durch Beimischung anderer Metalle wird es hart und spröde. Aluminiummetall unter 98 % ist nicht mehr so zäh, hat einen grauen, grobkörnigen Bruch (Handelsaluminium enthält meistens Silicium und Eisen; dasselbe ist in Form graphitartiger Blättchen eingelagert). Eisen und Kupfer machen das Metall noch spröder. Das Aluminium besitzt eine grosse specifische Wärme (0,202) und schmilzt daher sehr langsam. Umgekehrt erstarrt es auch sehr langsam, geschmolzen ist es dünnflüssig, wenn verunreinigt aber dickflüssig. An der Luft ist es im kompakten Zustande beständig, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erhitzen;*) dagegen verbrennt es in Form des feinen Pulvers oder dünnster Blättchen im Sauerstoffe oder bei Gegenwart Sauerstoff abgebender Körper (z. B. chlorsaures Kalium) mit hellem Lichte ähnlich dem Magnesium (Anwendung zu Blitzpulver in der Photographie). Salzsäure löst das Aluminium leicht, Schwefelsäure erst beim Erwärmen, Salpetersäure gar nicht. Auch organische Säuren sind von geringem Einflusse. Gerbsäure bildet schwarze Flecken, Kali- und Natronlauge lösen es zu Aluminaten, $Al + 3KOH = AlO_3K_3 + 3H$. Schwefelwasserstoff ist ohne Einfluss, ebenso Ammoniakgas und Essig. Meerwasser greift Aluminium nur schwach an. Siliciumhaltiges Aluminium entwickelt mit Salzsäure siliciumwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas (übelriechend, Silbernitrat schwärzend, d. i. reduzierend). Reines, luftfreies Wasser wirkt an und für sich weder kalt noch beim Kochen auf Aluminium ein. Das Aluminium fällt die meisten Metalle aus ihren Lösungen**) und reduziert in geschmolzenem Zustande die meisten

*) Bei 140° C. erhält das Aluminium goldgelbe Anlauffarben.
**) Aus salzsaurer Lösung wird am schnellsten von Aluminium

Oxyde, sogar Siliciumdioxyd und Bortrioxyd, indem es sich mit den reduzierten Körpern legiert. Das Aluminium ist daher ein vortreffliches Raffinationsmittel als Zusatz zu geschmolzenen Metallen, welche sich an der Luft oxydieren, indem es denselben den Sauerstoff entzieht und nicht wieder abgiebt. (Es findet daher grosse Anwendung beim Kupfer- und Eisenschmelzen.) Aluminium fällt aus Goldcyanidlösungen Gold ohne Zersetzung des Cyankaliums unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd.

Beim Drehen, Hobeln und Feilen schmiert das Aluminium infolge seiner Weichheit. Es wird daher das Metall sowie die Feile mit Öl bestrichen. Der Grabstichel gleitet auf Aluminium aus wie auf Glas. Dies wird verhindert durch Benetzen des Aluminiums mit einer Lösung von 1 Teil Stearinsäure in 4 Teilen Terpentinöl, auch eine Mischung von verdünntem Alkohol und Olivenöl. Auf befeuchtetem Glase kann mit spitzigen Aluminiumgriffeln geschrieben werden. (Unverwischbare Schriftzüge.*) Desgleichen kann mit Aluminium auf Schiefer geschrieben werden.

So wenig sich reines Aluminium oxydiert, so leicht oxydiert es sich, wenn es mit anderen Metallen verunreinigt ist (durch Bildung eines galvanischen Elementes; Wasser erzeugt auf unreinem Aluminium infolge der Oxydation weisse Flecken von Aluminiumoxyd), oder wenn es mit Quecksilber amalgamiert ist.

Bringt man z. B. Aluminium mit Quecksilberchloridlösung und Natronlauge zusammen, so bilden sich grasartige Ausblühungen von Aluminiumhydroxyd.

Das Aluminium hat ein schlechtes elektrisches Leitungsvermögen (59 % von dem des Kupfers).**) Die Aluminiumlegierungen***) (s. auch bei Kupfer), welche meist 5—12 %

das negativere Metall abgeschieden, aus salpetersaurer Lösung geschieht dies am schwächsten.

*) Diese Eigenschaft des Aluminiums, durch Reibung am Glase zu haften, kann benutzt werden, um unveränderliche metallische Ausschmückungen hervorzubringen, die das Aussehen einer Bekleidung mit poliertem Silber haben.

**) Zu den Eigentümlichkeiten des Aluminiums gehört weiter noch die grosse Durchlässigkeit desselben für die Roentgen'schen X-Strahlen.

***) **Aluminiumsilber** 3 % Silber, 97 % Aluminium, schöne Farbe.

Aluminiumzink 3 % Zink, 97 % Aluminium, sehr dehnbar, weiss, härter als Aluminium.

Roseïn, 40 Nickel, 10 Silber, 30 Aluminium, 20 Zinn, für Juwelierarbeiten.

Legierungen des Aluminiums mit Gold. Eine Legierung von 6 Gewichtsteilen Gold auf 94 Gewichtsteile Aluminium giebt ein Metall von der weissen Farbe das reinen Aluminiums, aber von bedeutend grösserer Sprödigkeit als letzteres. Die Legierung von 10 Gewichtsteilen Gold auf 90 Gewichtsteile Aluminium ist härter als reines Aluminium, lässt sich aber nur bei hoher Temperatur bearbeiten; seine Farbe ist hellviolett bis braun. 15 Gewichtsteile Gold auf 85 Gewichtsteile Aluminium geben ein sehr weiches, feinkörniges Metall von fast weisser Farbe mit einem schwachen violetten Schimmer. Die Legierung von 50 Gewichtsteilen Gold auf 50 Gewichtsteile Aluminium hat eine schöne violette Farbe, ist sehr weich und porös, während jene von 78 Gewichtsteilen Gold auf 22 Gewichtsteile Aluminium sehr spröde ist und eine eigentümliche Färbung zwischen Rosa und Violett besitzt.

Aluminium enthalten, sind sehr widerstandsfähig gegen Oxydation, sehr hart und besitzen eine sehr schöne Farbe.

Das Aluminium findet grosse Anwendung, besonders als Reduktionsmittel in der Eisenindustrie zur Herstellung dichter Gusswaren, indem es, dem schmelzenden Eisen zugesetzt, Oxyde reduziert, ebenso beim Kupfer-, Messingguss an Stelle des sonst angewendeten Phosphors, wobei von besonderem Vorteil ist, dass ein Überschuss des Aluminiums nicht schadet, ferner zur Herstellung von Bijouteriewaren, Instrumenten und kunstgewerblichen Gegenständen, Gerätschaften, Küchengeräten, Ausrüstungsgegenständen (Aluminiumflaschen), insbesondere überall da, wo eine besondere Leichtigkeit des Metallgegenstandes erfordert wird. — Bezüglich der Verwendbarkeit des Aluminiums zu Geräten, welche zur Aufnahme von Getränken dienen, sind die widersprechendsten Angaben gemacht worden. So viel steht fest, dass viele Flüssigkeiten, besonders gerbstoffhaltige, auf Aluminium Fleckenbildung verursachen, und dass der Geschmack derselben, z. B. bei Rotweinen, ungünstig beeinflusst wird, wenn auch, wie nachgewiesen ist, nur minimale Spuren Aluminium in die Flüssigkeit übergehen. Von Wirkungen auf die Gesundheit kann hier nicht die Rede sein; denn giftig würden erst grössere Mengen von Aluminiumsalzen wirken. Während reines, destilliertes luftfreies Wasser keinerlei Wirkung auf Aluminium zeigt, wirkt lufthaltiges destilliertes Wasser, wenn auch in geringem Grade, doch entschieden auf Aluminium ein (wahrscheinlich infolge der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd). Die natürlichen Wasser wirken sowohl kalt, als auch in der Hitze mehr oder weniger auf das Aluminium ein, wobei

Aluminiumlegierungen mit 80 % Gold ergeben ein Metall von blauvioletter Farbe, während bei 90 % Gold die Färbung sich wieder dem Rosa nähert. Legierungen mit kleinem Prozentgehalt an Aluminium zeigen in der Lötrohrflamme eine hellviolette Färbung. Die Legierungen des Aluminiums mit Gold haben ausser zur Herstellung von Schmuckgegenständen wenig praktischen Wert. Die Legierung von 50 Gewichtsteilen Gold, 5 Gewichtsteilen Aluminium und 45 Gewichtsteilen Kupfer hat die Farbe und den Glanz 14karätigen Goldes, verliert aber den Glanz leicht.

Legierungen des Aluminiums mit Silber. Aluminiumlegierungen, welche 4—8 Gewichtsteile Silber und 96—92 Gewichtsteile Aluminium enthalten, können zu verschiedenen Zwecken verwendet werden. Sie sind härter als reines Aluminium, aber nicht spröde, nehmen einen sehr schönen Glanz an und behalten ihn gut. Ihre Farbe kommt der des reinen Silbers sehr nahe. Man verwendet sie gegenwärtig zur Herstellung von Medaillen, Metalleinfassungen, Schmuck- und Dekorationsgegenständen verschiedener Art.

Legierungen des Aluminiums mit Nickel. Eine Legierung von aus gleichen Gewichtsteilen Nickel und Aluminium liefert ein Metall von dunkelgrauer Farbe, welches infolge seiner grossen Porosität und Sprödigkeit für die praktische Verwendung keinen weiteren Wert besitzt. Dagegen sind die Legierungen des Aluminiums mit Nickel und Kupfer alle sehr hart, feinkörnig, zeigen grosse Festigkeit und mögen sich in Zukunft besonders für dekorative Zwecke recht nützlich erweisen. So geben 66 Gewichtsteile Kupfer mit 24 Gewichtsteilen Nickel und 10 Gewichtsteilen Aluminium ein Metall von der Farbe des 10karätigen Goldes, welches einen schönen Glanz annimmt. Die Legierung von 55 Gewichtsteilen Kupfer, 33 Gewichtsteilen Nickel und 12 Gewichtsteilen Aluminium hat eine schöne goldbraune Farbe, während jene von 72¼ Gewichtsteilen Kupfer, 21¼ Gewichtsteilen Nickel und 6½ Gewichtsteilen Aluminium der vorigen sehr ähnlich ist, aber eine noch reichere und tiefere Färbung besitzt. Bei Herstellung von Legierungen des Aluminiums ist zu beachten, dass es erst in den Schmelztiegel gebracht werden soll, wenn das andere, beziehungsweise die anderen Metalle sich bereits in flüssigem Zustande befinden.

die Kohlensäure keinen, die enthaltenen Salze, Chloride, Sulfate, besonders aber die Nitrate und Nitrite einen bedeutenden Anteil haben. Je mehr ein Wasser Aluminiumblech angreift, desto unreiner, d. i. salzhaltiger wird dasselbe sein. Fette und Fettsäuren sind auch bei Gegenwart von Luft ohne Einwirkung auf Aluminium, weshalb sich Aluminium gut als Emballage für Fette oder fetthaltige Nahrungsmittel eignet. — Zum Schmelzen des Aluminiums dienen am besten Graphittiegel ohne weitere Flussmittel. Überhitzung ist zu vermeiden. Bei vorsichtiger Beobachtung der Schmelztemperatur lässt sich das Aluminium auch gut in Tiegeln von Thon schmelzen. Im letzteren Falle würde bei einer Überhitzung das Aluminium siliciumhaltig. Zweckmässig füttert man daher diese Tiegel mit geteerter Kohle, oder mit Thon aus. Zum Giessen dienen Sandformen. Das Schwindmass des Aluminiums beträgt 1,8 %. Als Flusssalz kann man eventuell benützen Kochsalz oder Kryolith. Das Löten von Aluminium bietet Schwierigkeiten (siehe Specialwerke). Eine weisse, metallische Oberfläche erhalten Aluminiumgegenstände durch Beizen mit verdünnter Salz- oder Flusssänre (1:500), auchdurch Kochen in starker Oxalsäurelösung. Eine matte Oberfläche erzielt man auf Aluminium durch Behandeln in einer mit Kochsalz gesättigten Natronlauge von 20° Bé. Geätzt wird Aluminium mit verdünnter Salzsäure. Schwarze Zeichnungen auf Aluminium können mit Platinchloridlösung erzeugt werden. Aluminium ist, wenn es sich in einem dem status nascens analogen Zustande befindet, geeigneter, Metallniederschläge festzuhalten als sonst. Dieser Zustand lässt sich leicht herstellen durch Eintauchen von Aluminium in Salzsäure, Kalilauge, Ammoniak u. s. w. In diesem Zustande fällt Aluminium Metalle, welche es sonst nicht fällt. Wird z. B. Aluminium in sorgfältig gereinigtem Zustande in Cyansilberlösung getaucht, so bleibt die Oberfläche blank. Wird aber zuerst das Aluminiumblech in Kalilauge bis zur Gasentwicklung getaucht, sodann direkt in die Cyansilberlösung gebracht, so überzieht es sich sofort mit einer Silberschichte. Auf die gleiche Weise erhält man Fällungen von Quecksilber, Blei, Zinn, Kupfer u. s. w. Eine Amalgamierung erfolgt leicht beim Eintauchen eines mit Kalilösung behandelten Aluminiumbleches in irgend eine Quecksilberlösung. Die Herstellung dieser Niederschläge wird natürlich durch den galvanischen Strom begünstigt. Das Verfahren wird z. B. wie folgt ausgeführt. Die mit heisser Salpetersäure gereinigten Gegenstände werden in nicht zu konzentrierter Kalilauge bei 15—22° C. getaucht, bis Gasentwicklung eintritt. Aus dieser Lösung herausgehoben, werden sie abgeschwenkt, aber nicht abgetrocknet und mit der dünnen, noch anhaftenden Laugenschichte ins Bad gebracht, z. B. Silberbad, als Kathode. Natürlich sind nur alkalische Bäder, z. B. eine mit Ammoniak versetzte Kupferchloridlösung zu verwenden. Zweckmässig werden die Aluminiumgegenstände vorher wie folgt amalgamiert: Nach Reinigung der Gegenstände mit Salpetersäure und Tauchen in nicht zu konzentrierte Kalilauge bis zur Gasentwicklung hält man denselben nach dem Abschwenken in eine Lösung aus: 5 g Quecksilberchlorid in 1 l Wasser. Beim Herausnehmen zeigt sich ein schwarzer Beschlag, der mit einer Bürste abgebürstet wird. Der Gegenstand kommt dann wieder in die Kalilauge, dann eventuell nochmals in die Quecksilberlösung, nach dem Waschen wieder in die Kalilauge. Hierauf wird der Gegenstand als Kathode in eine Cyansilberlösung eingebracht. Das so versilberte Aluminium lässt sich walzen, biegen und polieren. Selbstverständlich kann man auch direkt ein stark alkalisches Bad anwenden. Verkupfert man Aluminium auf solche Weise fest, so können die Gegenstände mit gewöhnlichem Weichlot gelötet werden. — (Hartlot ist wegen des hohen Schmelzgrades nicht anwendbar.) Dieses Verfahren hat Dennstedt unter Nro. 72773 patentiert erhalten. Eine vortreffliche, fest haftende Verkupferung auf Aluminium erhält man auch durch Eintauchen von Aluminiumblech in eine weingeistige Kupferchloridlösung. Die so verkupferten Gegenstände können ohne Abblättern mit einer Metallrotationsbürste überkratzt werden.

Aluminiumchlorid,

Chloraluminium, Aluminium chloratum, Al_2Cl_6.

Das Aluminiumchlorid wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Aluminium in der Wärme oder durch Einwirkung von Chlorgas auf ein erhitztes Gemenge von Aluminiumoxyd und Kohle, $Al_2O_3 + 3C + 6Cl = Al_2Cl_6 + 3CO$. Chlor allein wirkt ebensowenig wie Kohlenstoff allein auf Aluminiumoxyd. Beide, gleichzeitig angewandt, wirken aber infolge der Verwandtschaft des Kohlenstoffes zum Sauerstoffe einerseits und derjenigen des Chlors zum Aluminium andererseits. Weisse, hexagonale Blättchen, in der Hitze flüchtig, sublimierbar, welche an der Luft infolge Wasseranziehung rauchen und zerfliessen. Bei höherer Temperatur entspricht die Dampfdichte des Aluminiumchlorides der Formel $AlCl_3$. Aus der salzsauren Lösung krystallisiert das Aluminiumchlorid mit 6 Molekülen Wasser, $Al_2Cl_6 + 6H_2O$. Mit Wasser zersetzt sich das Aluminiumchlorid, $Al_2Cl_6 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl$.

Auf diesem Prozesse beruht das sogenannte Karbonisieren der Wolle; die beim Erhitzen frei werdende Salzsäure zerstört die sogenannte Noppe, d. h. die in der Wolle vorhandene Baumwolle.

Das Aluminiumchlorid verbindet sich mit Alkalichloriden zu Doppelsalzen, deren Lösungen ohne Zersetzung eingedampft werden können, z. B. $AlCl_3NaCl$.

Das Chloraluminium dient als Desinfektionsmittel, in der Färberei zum Karbonisieren der Wolle (Entkletten), in der organischen Chemie als Vermittler bei organischen Synthesen, in der Anilinfarbenfabrikation u. s. w.

Aluminiumoxyd,

Thonerde, Alumina, Al_2O_3.

Das Aluminiumoxyd erhält man durch Erhitzen von Aluminiumhydroxyd. In der Natur findet es sich in hexagonalen Prismen krystallisiert, durch geringe Beimengungen gefärbt als Rubin, Saphir, Korund, mit Eisenoxyd als Beauxit und Smirgel (Smirgel ist körniger, mehr oder weniger reiner Korund, Rubin ist ein roter Korund, Saphir blauer Korund). Diese Körper haben ein specifisches Gewicht von 3,95 und fast Diamanthärte. Künstlich hergestellt, ist das Aluminiumoxyd ein weisses amorphes Pulver, erst im Knallgasgebläse schmelzbar. Das geglühte Aluminiumoxyd ist in Säuren unlöslich, wird jedoch löslich durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kalium oder Kaliumhydroxyd. Das Aluminiumoxyd dient zur Herstellung von Aluminium; in krystallisiertem Zustande bildet es die genannten Edelsteine, als Smirgel dient es als wichtiges Schleif- und Poliermittel, z. B. für Glas, zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht in Verbindung mit Chrom u. a.

Aluminiumhydroxyd, $Al_2(OH)_6$,
Thonerdehydrat, Alumina hydrata,

findet sich in grosser Menge mit Eisen verunreinigt als Beauxit (Beauxit, weil zuerst in Beaux, Frankreich, gefunden), $Al_2O(OH)_4 + xFe_2O_3$, welcher ein Hauptausgangsmaterial zur Darstellung der Aluminiumverbindungen bildet. Ferner kommt das Aluminiumhydroxyd vor als Hydrargyllit, $Al_2(OH)_6$, als Diaspor, $Al_2O_2(OH)_2$. Künstlich erhält man es durch Fällen von Aluminiumsalzlösungen, z. B. Aluminiumsulfat oder Alaunlösungen mit Ammoniak oder mit kohlensauren Alkalien in der Wärme, wobei Kohlensäure entweicht,*) als durchscheinenden, gallertartigen Niederschlag (kolloïdal). In der Kälte und bei nicht genügendem Überschusse des Alkalikarbonates fällt nicht reine Thonerde, sondern basisch schwefelsaure Thonerde nieder. Der gewaschene Niederschlag von Aluminiumhydroxyd wird gesammelt und getrocknet. Das Aluminiumhydroxyd ist in Säuren und Alkalien leicht löslich; mit Säuren bildet es die entsprechenden Aluminiumsalze, mit Alkalien die Aluminate. Beim Erwärmen geht das Hydroxyd in das Hydrat AlO(OH) über. Beim langen Stehen unter Wasser und nach dem Trocknen wird das Aluminiumhydroxyd schwer löslich. Beim Glühen geht es in Aluminiumoxyd über. Frisch gefällt, besitzt das Aluminiumhydroxyd eine grosse Flächenanziehungskraft für Farbstoffe, weshalb es zur Herstellung von Farblacken (Lackfarben sind organische Farbstoffe, welchen Aluminiumhydroxyd als Körper dient, z. B. Fernambukabkochung mit Aluminiumhydroxyd als sogenannte Lackfarbe, oder kurzweg Lack) angewandt wird. Aus gleichem Grunde findet es vielfache Anwendung in der Färberei als Beize (s. die entsprechenden Aluminiumsalze).

Setzt man zu einer Alaunlösung, oder einer anderen Aluminiumsalzlösung eine Farbstofflösung, z. B. Kochenilleabsud, und bringt dann ein Fällungsmittel für die Thonerde hinzu, z. B. Ammoniak, so schlägt sich mit der ausfallenden Thonerde auch der Farbstoff nieder. Bringt man ein Baumwollgewebe in eine Farbstofflösung, so erscheint es zwar gefärbt, aber der Farbstoff lässt sich mit Wasser wieder auswaschen. derselbe ist nicht fixiert. Taucht man aber das Gewebe zuerst in eine Aluminiumsalzlösung, z. B. essigsaures Aluminium, so verbindet sich die Faser mit der Thonerde (Beizen des Gewebes), und beim Passieren dieser gebeizten Faser durch die Farblösung bildet sich ein unlöslicher Farbstofflack auf der Faser, welcher weder mit Wasser noch mit Seifenlösung entfernt werden kann (echt gefärbt).

Werden Lösungen von Aluminiumhydroxyd in Chloraluminium oder essigsaurer Thonerde der Dialyse unterworfen (s. bei Kieselsäure), so diffundiert das Aluminiumsalz (Krystalloïd), während im Dialysator eine wässerige Lösung von Aluminiumhydroxyd bleibt. Diese Lösung ist sehr leicht zersetzlich, sie koaguliert leicht durch Säuren, Alkalien und Salzlösungen, indem das lösliche Aluminiumhydroxyd durch Polymerisation in die unlösliche Modifikation übergeht. Das Aluminiumhydroxyd ist eine schwache Base und hat sogar

*) Aluminium bildet kein Karbonat.

den Charakter einer Säure; denn es verbindet sich mit starken Basen zu salzartigen Verbindungen, den Aluminaten. Aluminiumhydroxyd löst sich in Kali- oder Natronlauge zu Kalium- bezw. Natriumaluminat (auch thonerdesaures Kalium bezw. Natrium genannt). Diese Verbindungen, AlO_2K, AlO_2Na und $Al(ONa)_3$, sind weisse, amorphe Verbindungen, leicht löslich im Wasser, wenig beständig. Sie werden schon durch Kohlensäure zersetzt. Beim Kochen mit Chlorammonium wird aus den Aluminaten Aluminiumhydroxyd gefällt. Dieses dadurch gefällte Aluminiumhydroxyd verhält sich anders als das durch Basen aus Aluminiumsalzen gefällte Hydroxyd; es ist nicht gallertartig, schwieriger in Säuren löslich. Dieses Aluminiumhydroxyd, welches als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Kryolithsoda und auch von schwefelsaurer Thonerde (s. d.) aus Beauxit erhalten wird, ist die Thonerde des Handels. Erdalkalisalze, z. B. Calciumchlorid, fällen aus Aluminatlösungen Erdalkalialuminate, z. B. $(AlO_2)_2Ca$. Diese Verbindungen dienen auch in der Technik zur Herstellung von Aluminiumhydroxyd und finden sich in der Natur als sogenannte Spinelle, z. B. Al_2O_3MgO. Die Chrysoberyll ist z. B. ein Berylliumaluminat, Al_2O_3BeO.

Die Alkalialuminate finden in der Färberei der Baumwolle als Beizmittel Anwendung. Thonerde und deren Salze, mit Kobaltnitratlösung (Kobaltsolution 1:10) befeuchtet und geglüht, geben eine schöne, blaue, unschmelzbare Masse, das sogenannte Thenardblau. Charakteristische Reaktion für Aluminiumverbindungen (nur neutrale phosphorsaure alkalische Erden geben dieselbe Reaktion).

Aluminiumhypochlorit,

unterchlorigsaure Thonerde,

wird in Lösung erhalten durch Versetzen einer Aluminiumsulfatlösung mit einer Chlorkalklösung. Diese unter dem Namen **Wilson'sche Bleichflüssigkeit** bekannte Verbindung dient als Bleichmittel und wirkt durch Abgabe von Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Aluminiumchlorid. Dabei wird die Faser weniger als von Chlorkalk angegriffen (s. d.).

Aluminiumthiosulfat,

unterschwefligsaure Thonerde,

dient zum Beizen von Baumwollzeugen.

Aluminiumsulfit,

schwefligsaures Aluminium, bezw. Thonerde,

erhalten durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in schwefliger Säure, dient zur Läuterung des Rübensaftes in der Zuckerfabrikation. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung, indem unter Entwicklung von Schwefeldioxyd basisch schwefelsaures Aluminium niederfällt.

Aluminiumsulfat,

Aluminium sulphuricum, schwefelsaures Aluminium, Thonerdesulfat, schwefelsaure Thonerde, konzentrierter Alaun,

$Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$.

Das schwefelsaure Aluminium erhält man durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure und

Abdampfen der Lösung in Gestalt weisser Blättchen. Es enthält 15 % Aluminiumoxyd. Schwefelsaure Thonerde wird im grossen aus Thon, Beauxit und Kryolith durch Zersetzen mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme und Abscheidung der Kieselsäure (bei Thon) oder Schmelzen mit Soda hergestellt.*) Durch Umkrystallisieren des käuflichen Salzes erhält man das reine Aluminiumsulfat.

Die schwefelsaure Thonerde findet eine ausgedehnte Anwendung wie der Alaun, besonders in der Färberei, in der Papierfabrikation (zur Harzleimung), infolge ihrer antiseptischen Eigenschaften auch zur Desinfektion. Für ihre Anwendung in der Färberei muss dieselbe eisenfrei sein und darf keine freie Schwefelsäure enthalten. Die konzentrierte Lösung des Salzes darf durch Ferrocyankalium nicht verändert werden (Eisen); Kongopapier darf darin nicht gebläut, Natriumthiosulfatlösung nicht getrübt werden (freie Säuren). Eine schwefelsaure Thonerde, welche mehr als 0,001 % Gesamteisen enthält, ist bereits in der Türkischrot-Färberei von schädlichem Einflusse. Eisenoxydulgehalt ist weniger schädlich als Eisenoxydgehalt. Im Zeugdruck übt ein Eisengehalt bis zu 0,00524 % keinen schädlichen Einfluss auf die Reinheit der Färbung aus. Auch beim Kattundrucke kommt ein Eisengehalt bis zu 0,005 % nicht in Betracht.

Beim Fällen einer Aluminiumsulfatlösung mit einer ungenügenden Menge Ammoniak oder in der Kälte mit Alkalikarbonaten oder Bikarbonaten entstehen unter Entwicklung von Kohlensäure basische Thonerdesalze, z. B. $Al_2(SO_4)_3 + Na_2CO_3 + H_2O = Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + Na_2SO_4 + CO_2$. Solche basische Salze finden sich in der Natur, z. B. der Alunit. Das Aluminiumsulfat bildet mit Alkalisulfaten, z. B. schwefelsaurem Kalium in Oktaëdern krystallisierende Doppelsalze, die

*) Schwefelsaure Thonerde wird z. B. hergestellt durch Glühen (Weissglut) eines Gemisches fein gemahlenen Beauxites mit calcinierter Soda in einem sogenannten Kryolithofen. Schmelzen soll hierbei nicht eintreten. Z. B. Beauxit (mit 60 % Al_2O_3, 20 % Fe_2O_3, 15—18 % H_2O) 285 Kilo, calcinierte Soda 95 % 230 Kilo, Schmelze 362 Kilo. In 24 Stunden macht man 6 solche Schmelzen, wozu 1200 Kilo Kohlen nötig sind. Die Schmelze wird ausgelaugt. Dabei gehen ca. 40—50 % des Al_2O_3gehaltes in Lösung. Die Lauge wird filtriert, soll 35° Bé zeigen und wird dann mit CO_2 (Kalkofengas mit 18—25 Vol.% CO_2 gefällt. Die gefällte $Al_2(OH)_6$ soll körnig sein, wird mittels Filterpressen getrennt und gewaschen. Die Lauge wird eingedampft, wozu die Feuergase vom Schmelzprozess dienen. Die Thonerde enthält ca. 40 % Al_2O_3, 2 % Na_2CO_3. 58 % H_2O, 0,035 % Fe_2O_3. Die $Al_2(OH)_6$ wird dann in Schwefelsäure 60° Bé in kupfernen Kesseln gelöst. Der Kessel wird durch einen Dampfkanal erhitzt. Nach der Sättigung kommt die Lösung in mit Blei ausgeschlagene Pfannen, woselbst dieselbe erstarrt. Oft wird Kupfersulfat zugesetzt zur Verdeckung der gelblichen Eisenfarbe. Das Produkt ist bei normalem Verlauf schneeweiss. Wird mehr $Al_2(OH)_6$ zugesetzt als sich löst, so ist Aluminium vorhanden als basisches Salz, — der Eisengehalt stammt grösstenteils aus der SO_4H_2; man kann rechnen, dass die fertige schwefelsaure Thonerde $^1/_7$ ihres Gewichtes Al_2O_3 enthält (Alaun nur $^1/_9$). Zur Herstellung von 100 Kilo $Al_2(SO_4)_3$ sind 40 Kilo 60° SO_4H_2 nötig. Solche $Al_2(SO_4)_3$ enthält ca. 14,3—14,5 % Al_2O_3. Produkte mit wenige Al_2O_3 sind minderwertig, enthalten entweder zu viel SO_4H_2 oder H_2O. Ein Produkt mit z. B. 20 Al_2O_3 enthält basisches Salz, das normale Sulfat $Al_2(SO_4)_3$ erstarrt mit 20 H_2O zu einer rein weissen schwach durchscheinenden Masse. Aluminiumsulfat muss sich in Wasser klar lösen, eisenfrei sein, 14—14,5 Al_2O_3 enthalten. Darf keine freie Säure, keine Thonerde im Überschuss enthalten.

sogenannten Alaune. In diesen Alaunen kann ohne Änderung der Krystallform das Kalium durch Natrium, Ammonium, Lithium, Cäsium, Rubidium, das Aluminium durch Eisenoxyd und Chromoxyd ersetzt werden. Die Alaune sind isomorph; alle diese Alaune enthalten 24 Moleküle Krystallwasser. Krystallisieren sie zusammen, so erhält man die sogenannten gemischten Alaune.

Aluminiumkaliumsulfat,

Alaun, Alumen, Kalialaun, Alumen kalicum, schwefelsaures Aluminiumkalium, $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 24H_2O$,

enthält 10,83 % Thonerde, 18,3 % Kaliumsulfat, 45,5 % Wasser. Der Alaun wird erhalten durch Mischen äquivalenter Mengen von Aluminiumsulfatlösung und Kaliumsulfatlösung und Krystallisieren. Der Alaun wird in grossen Mengen hergestellt und zwar aus Materialien, welche 1) alle zur Alaunbildung nötigen Bestandteile bereits enthalten, wie die natürlichen Alaune, Alaunsteine, 2) welche nur die zur Erzeugung von Aluminiumsulfat nötigen Bestandteile enthalten, denen also Kaliumsulfat zugesetzt werden muss (thon- und schwefelkieshaltige Braun- und Steinkohlen), 3) solche, welche nur Thonerde enthalten, Thon, Kryolith, Beauxit, oder nur der Schwefelsäure bedürfen (Feldspat). Im ersten Falle wird der Alaunstein, Alunit (Italien, Ungarn), welcher ein unlöslicher basischer Alaun ist, $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4 2Al_2(OH)_6$, geglüht, wodurch das Aluminiumhydroxyd unlöslich wird, während der neutrale Alaun durch Wasser ausgezogen werden kann, sogenannter römischer Alaun; er stellt Oktaëder dar mit abgestumpfter Würfelfläche, daher auch kubischer Alaun genannt. Im zweiten Falle wird der Alaunschiefer, ein Schwefelkies und Kohle enthaltender Thonschiefer, geröstet, wobei die aus dem Schwefelkies durch Oxydation entstehende Schwefelsäure auf den Thon aufschliessend wirkt unter Abscheidung von Kieselsäure. Die mit Wasser ausgelaugte schwefelsaure Thonerde wird sodann durch Eindampfen konzentriert und mit Kalisulfatlösung versetzt, worauf der schwerer lösliche Alaun in Form eines feinen Krystallmehles, sogenanntes Alaunmehl*), ausfällt. Im dritten Falle werden Thone mit Schwefelsäure erhitzt, wobei dieselben unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt, aufgeschlossen werden unter Bildung von löslichem Aluminiumsulfat. Die grösste Menge Alaun wird gegenwärtig aus dem Beauxit (s. schwefelsaure Thonerde) gewonnen. Der Kalialaun (spec. Gew. 1,724) ist in 11 Teilen Wasser von 15° C. löslich. Es bildet farblose Krystalle (Oktaëder) von adstringierendem Geschmacke, welche oberflächlich verwittern. Diese Verwitterung besteht hier nicht in einer Wasserabgabe, sondern beruht auf einer Aufnahme von Ammoniak aus der Luft, wodurch Aluminiumhydroxyd in Form eines weissen Beschlages

*) Z. B. 70 g Aluminiumsulfat in 150 g Wasser gelöst, dazu gesetzt 18 g Kaliumsulfat, in wenig Wasser gelöst.

abgeschieden wird. Die Lösung des Alauns reagiert auf Lakmus sauer. Kalilauge erzeugt in Alaunlösungen einen weissen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd, welches sich im Überschusse des Fällungsmittels löst; aus dieser Lösung wird die Thonerde durch Chlorammonium beim Kochen wieder gefällt.

Alaun fällt Gerbstofflösungen. Der Alaun hat eine sehr ausgedehnte Anwendung. Er dient wie die schwefelsaure Thonerde als Thonerdequelle zur Herstellung anderer Thonerdesalze, von Lackfarben, als Beizmittel in der Färberei, Kattundruckerei, in der Wollfärberei zum Ansieden, meist in Verbindung mit Weinstein. Die Faser nimmt Thonerde auf. Eine entsprechende Menge Schwefelsäure bleibt im Bade. Die so gebeizte Wolle ist geeignet zur Aufnahme von Alizarin, Blauholz, Rotholz u. s. w. Für diese Zwecke muss der Alaun eisenfrei sein (s. auch schwefelsaure Thonerde).*) Alaun dient als antiseptisches und adstringierendes Mittel in der Medizin, vielfach in der Technik, so in der Weissgerberei, Gipsgiesserei, Papierfabrikation zur Papierleimung, zum Wasserdichtmachen von Stoffen und Geweben, indem dieselben zuerst in eine heisse Ölseifenlösung (2prozentig), dann in eine Alaunlösung (2prozentig) gebracht werden, wodurch sich auf der Faser unlösliche fettsaure Thonerde niederschlägt (s. auch diese).

Setzt man zu einer Alaunlösung so viel Kalilauge, dass gerade ein bleibender Niederschlag entsteht, so enthält die Lösung basischen oder sogenannten neutralen Alaun. Aus dieser Lösung krystallisiert der Alaun in Oktaëdern mit abgestumpften Würfelflächen, sogenannter kubischer Alaun. Der hierbei entstehende Niederschlag enthält bei eisenhaltigem Alaun alles Eisen. Beim Erhitzen auf 300° C. verliert der Alaun sein Wasser und geht in eine leichte, schwammige Masse über, gebrannter Alaun, Alumen ustum. Dieser löst sich schwerer in Wasser als der gewöhnliche Alaun, woraus sich seine mildere, allmähliche Wirkung erklärt, wegen welcher er in der Medizin als adstringierendes Mittel angewandt wird. Dem Kaliumalaun ähnlich und isomorph sind der Ammoniakalaun, $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$, und der Natriumalaun, $Al_2(SO_4)_3Na_2SO_4 + 24H_2O$, welche vielfach in der Färberei Anwendung finden. Der Ammoniakalaun entwickelt auf Zusatz von Kalilauge Ammoniak (Unterschied von Kali- und Natronalaun). Der Natronalaun ist der in Wasser am leichtesten lösliche Alaun.

Aluminiumnatriumfluorid, $Al_2Fl_6 6NaFl$.

Diese Verbindung findet sich in der Natur als Mineral, Kryolith in grossen Lagern, fast ausschliesslich in Grönland und im Ural. Der Kryolith, welcher 13 % Aluminium, 32,8 % Natrium, 52,4 % Fluor enthält, bildet durchscheinende, trübe, dem Gletschereis ähnliche Massen,**) unlöslich in Wasser, leicht schmelzbar. Durch Kalkmilch wird der Kryolith zersetzt in Natriumaluminat und Fluorcalcium. Natriumaluminat setzt sich mit Kryolith in Thonerde und Fluornatrium um.

*) Die empfindlichste Prüfung des Alauns auf Eisen besteht darin, dass man in eine konzentrierte Alaunlösung Stückchen von Ferrocyankalium einlegt. Bei Gegenwart von Eisen färben sich dieselben an der Oberfläche blau.

**) Daher auch sein Name; von κρύος, das Eis.

Der Kryolith findet vielfache Anwendung als Flussmittel, wie der Flussspat, zur Herstellung von Soda, von Thonerde und deren Salzen, zur Herstellung von metallischem Aluminium, auch in der Emailfabrikation u. s. w.

Aluminiumsulfid, Al_2S_3,

entsteht unter Feuererscheinung, wenn metallisches Aluminium im Schwefeldampf erhitzt wird, ebenso beim Überleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über zur Weissglut erhitztes Aluminiumoxyd; eine glasige, schwarze bis schwarzgraue Masse. Mit Wasser zersetzt es sich in Aluminiumhydroxyd und Schwefelwasserstoff. Im Wasserstoffstrome erhitzt, erhält man durchscheinende Körner von Aluminiumoxyd von der Härte des Korunds.

Aluminiumsilikate,

kieselsaure Thonerde verschiedener Zusammensetzung (Thone).

Die Aluminiumsilikate finden sich in der Natur in sehr grosser Menge und sehr verbreitet, von wechselnder Zusammensetzung und meist in Verbindung mit anderen Silikaten. So findet sich das Aluminiumsilikat mehr oder weniger rein in grosser Menge in den verschiedenen Thonlagern, für sich allein im Cyanit, im Andalusit u. a., in Verbindung mit anderen Silikaten, hauptsächlich in den Feldspaten, z. B. Kaliumfeldspat, Orthoklas, Si_3O_8AlK, Natronfeldspat, Albit, Si_3O_8AlNa, ferner in den Glimmern, welche, mit Feldspat und Quarz gemengt, den Granit, geschichtet den Gneis darstellen, ferner mit Silikaten des Calciums, Magnesiums und Eisens in den Granaten, mit Calcium und Alkalien in den Zeolithen. Topas ist kieselsaure Thonerde mit Fluorkieselaluminium. Die Aluminiumsilikate werden künstlich erhalten durch Schmelzen von Kieselsäure mit Fluoraluminium oder durch Fällen von Alkalisilikaten mit Aluminiumsalzen, z. B. Wasserglaslösung mit Alaunlösung. Die wasserhaltigen Silikate finden sich in der Natur als Zersetzungs- und Verwitterungsprodukte obengenannter Doppelsilikate (Feldspat, Glimmer) und bilden die sogenannten Thone in den je nach ihrer Reinheit verschiedenen Arten. Die Zersetzung dieser Gesteine findet teils mechanisch, teils chemisch durch Frostwirkung, Wasser und Kohlensäurewirkung statt. Hierbei werden die Alkalisilikate unter Abscheidung von Kieselsäure in Alkalikarbonate übergeführt, während Aluminiumsilikat zurückbleibt. Das Alkalikarbonat wird fortgewaschen, mit welchem auch ein Teil Kieselsäure in Lösung geht. Auf diese Weise erhält der Ackerboden die als Pflanzennährmittel so wichtigen Kaliumsalze. Das Aluminiumsilikat bleibt, mit Kieselsäure, Gesteinresten, organischen Stoffen gemengt, zurück (primärer Thon) oder wird durch einen natürlichen Schlemmprozess fortgewaschen und sammelt sich dann als reiner Thon auf Lagerstätten an (sekundärer Thon). Je nachdem so der Thon fast reines Aluminiumsilikat bildet oder mit mehr oder weniger Calcium und Magnesiumkarbonat, Kieselsäure, Eisen-, Kalium- und Natriumverbindungen vermengt ist, unterscheidet man die verschiedenen Thone, indem

dieselben nach Massgabe ihrer Reinheit und der Art ihrer Beimengungen verschiedene Eigenschaften zeigen, und je nachdem verschieden verwendet werden können. Zu den Thonen gehören der Kaolin oder Porzellanerde (reinster Thon = $Al_2O_3.2SiO_2.H_2O$), ferner der Pfeifenthon, Töpferthon, die Walkerde, der Mergel, Lehm, Ocker, Gelberde, Bolus, Rötel, Grünerde, Braunerde (Umbra). Diese verschiedenen Thone spielen in der Technik eine sehr grosse Rolle, dienen zur Herstellung des Porzellans, Steingutes, der feuerfesten Thon waren, der Töpferwaren, der Bausteine, der Erdfarben u. s. w.

Der reine Thon ist im hohen Grade plastisch (fetter Thon), sehr zäh und in den höchsten Hitzgraden unschmelzbar (feuerfester Thon). Hierher gehört der Kaolin oder die Porzellanerde und der Pfeifenthon. Diese Thone sind sehr porös, saugen Wasser und Gase begierig an. lassen andere Flüssigkeiten nicht durchdringen (Thonlager sind undurchlässige Schichten — Grundwasser). Beim Anhauchen geben die Thone einen eigenen Geruch. In Wasser verteilen sie sich leicht und bleiben darin einige Zeit suspendiert (daher Reinigen durch Schlemmen). Beim Erhitzen bis zur Rotglut schwindet der Thon, nimmt ein kleineres Volumen ein, wird fest, ohne aber seine Eigenschaft, sich im Wasser zu verteilen, zu verlieren. Über die Rotglut erhitzt, verliert er das chemisch gebundene Wasser, schwindet weiter, wird hart, porös, ist nicht mehr zerreiblich, aber durchlässig für Flüssigkeiten (Thonwaren). Wenn der Thon gewisse Mengen Calcium- oder Magnesiumkarbonat, Eisenoxyd, Alkalien enthält, so wird er schmelzbar (schmelzbare Thone). Hierzu gehört die Walkerde (magnesiahaltig), der Töpferthon (kalk- und eisenhaltig). Enthalten die Thone grössere Mengen dieser Bestandteile, so dass sie bei Übergiessen mit Säuren aufbrausen, so heissen sie kalkhaltige oder brausende Thone. Zu diesen gehören die Mergel, welche man je nach dem vorwiegenden Kalk- oder Thongehalte Kalk- oder Thonmergel nennt (s. auch bei Calcium). Hierzu gehören auch der Lehm und der Ziegelthon. Ist der Thon durch Eisenoxyd, Manganoxyd, kieselsaures Eisenoxydul stark gefärbt, so heisst man den Thon ockerigen Thon, welcher dann hauptsächlich als Farbmaterial dient (Erdfarben). Hierzu gehören der rote Bolus, der Rötel, die Ocker, Braunerde und Grünerde. Zur Beurteilung eines Thones wird die chemische Analyse ausgeführt, und zwar Bestimmung der Thonerde, gebundenen Kieselerde, Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan, Alkalien und der Gehalt derselben an Sand (ungebundene Kieselerde). Die chemische Analyse allein genügt aber nicht zur vollständigen Beurteilung eines Thones. Dazu sind eigene Brennversuche notwendig. Zur Beurteilung hoher Temperaturen, besonders in der keramischen Industrie, dienen die Seger'schen Brennkegel. Es sind das eine Reihe von Thonerdesilikaten, welche in Form dreiseitiger Pyramiden hergestellt, bei bestimmten Temperaturen umschmelzen und so einen Schluss auf die Höhe der erreichten Temperatur gestatten.*)

*) Zur Bestimmung hoher Temperaturen dienen auch die Schmelzpunkte der Metalle und deren Legierungen (Metall-Pyrometer). So z. B. Cadmium 315° C. und Zink 412° C. für Glasfeuer, Aluminium 620° C., Kupfersilber 80:20850° C. und 95:5, 900° C. und Silber 954° C. für Schmelzfarben, Glanz- und Poliergold, Silbergoldlegierungen 40:60, 1020° C., Gold 1075° C. und Goldplatinlegierungen 95:5 1100° C., 90:10, 1130° C. 75:25, 1220° C. für Steingutfeuer, 70:30 1255° C., 50:50, 1385° C. u. s. w. für Porzellanfeuer u. dgl. Die Metalllegierungen werden in länglichen Streifchen in mit Sand oder Magnesia gefällte feuerfeste Tiegelchen eingesetzt; hierauf stellt man sie an verschiedenen Stellen im Ofen auf, die man durch ein Guckloch übersehen kann; wenn die Hitze im Ofen den für die betreffende Legierung bestimmten Schmelzpunkt erreicht hat, muss diese zu einem Kügelchen zusammengeschmolzen sein.

Technisch verwertete Thone; der weisse Thon, Pfeifenthon, Kaolin, Bolus, Bolus alba, Argilla, kommen in der Natur in grosser Menge vor und finden eine Menge industrielle Anwendungen, teils für sich allein als Farbe, teils als Zusatz zu anderen Farben, als Farbträger, Farblacke, zu Kitten, zur Entfernung von Fettflecken in Verbindung mit Benzin u. s. w. Porzellanerde, China clay, Kaolin, $Al_2O_3 2SiO_2.2H_2O$, dient ausser in der Porzellanfabrikation in der Papierfabrikation als Füllstoff, ferner als Klärungsmittel für Wein, Zuckersäfte u. s. w., indem er, in trübe Flüssigkeiten eingerührt, die suspendierten Teilchen, z. B. Hefe, beim Absetzen mit niederreisst. Ein weicher Thon ist das sogenannte Steinmark, welches hauptsächlich zu Putzpulvern Verwendung findet. Der rote Bolus, der sogenannte armenische Bolus, Bolus rubra, ein durch Eisenoxyd gefärbter Thon, findet hauptsächlich zu Kitten Anwendung. Smirgel ist ein Gemenge von einem Thonerdesilikatmit Thonerde von grosser Härte. In verschiedenen Feinheitsgraden dient es als Schleif- und Poliermittel; besonders im Metallgewerbe. MitLeimlösung auf Papier, Leinwand oder Holz befestigt, bildet es sogenanntes Smiergelpapier, Smirgelleinen, Smirgelfeile u. s. w.; auch in der Glasschleiferei wird es angewandt (siehe auch Karborund). Die Ocker gehören zu den wichtigsten und beständigsten und in jeder Maltechnik verwendbaren Farben. Sie stellen gelb- bis rotbraune, glanzlose, erdige, feine Pulver dar. Es sind mehr oder weniger reine, teils kalk- und magnesiahaltige Thone, deren Farbe von der grösseren oder geringeren Menge vorhandenen Eisenoxydhydrates (gelbe Ocker) oder Eisenoxyds (rote Ocker) nebst auch geringen Mengen anderer Metalloxyde, besonders Manganoxyd, bedingt wird. In der Natur finden sich die Ocker fertig gebildet; doch werden die roten Ocker auch durch Erhitzen (Brennen oder Calcinieren) der gelben Ocker hergestellt, wobei das Eisenhydroxyd unter Abgabe von Wasser in rotes Eisenoxyd übergeht. Je nach der Art und Stärke des Erhitzens mit oder ohne Luftzutritt, Zusatz von Kochsalz, Mischen mit Thon oder anderen Ockern werden die zahlreichen Ockernuancen des Handels dargestellt. Die Ocker sind entstanden durch Verwitterung eisenhaltiger Thongesteine. Sie finden sich in der Natur oft so rein und in so feinem Zustande, dass sie ohne weiteres Mahlen und Schlemmen zu Farben benützt werden können. Die Farben der Ocker hängen teilweise von der Menge der färbenden Metalloxyde, teils aber auch von dem molekularen Zustande und der Verteilung dieser Oxyde ab. Ein sehr manganoxydhaltiger brauner Ocker ist die sogenannte echte Umbra; die italienischen Ocker, z. B. Neapelrot, pompejanisches Rot, Terra di Siena, italienischer Licht-, Gold- und Dunkelocker, sind Typen für alle anderen Ocker, deren Fundstätten sehr reichlich sind.

Ungefähre Zusammensetzung einiger Ockerarten.

	Rötel	Gelberde	Umbra	Ocker von Savoyen	Ocker von Vierzon	Ocker von St. Georges
Thon { Kieselerde	41	60—70	40—60	44	69,5	70
Thon { Thonerde	20—25	16—20		20		
Eisenoxyd bezw. Eisenoxydhydrat	ca. 50	1—10	40—50	19	23,5	25
Kalk	—	—	—	2	—	—
Magnesia	—	—	—	1	—	—
Wasser	24	10	—	7	7	5

Das Wertbestimmende der Ocker ist die Schönheit ihrer Farbe, ihre Deckkraft und ihre Reinheit, d. h., dass sie bis auf Spuren frei sind von Calciumkarbonat, Magnesiumkarbonat und Calciumsulfat.

Enthalten die Ocker letztgenannte Verbindungen, so gehen beim Brennen die Karbonate in Ätzkalk bezw. Magnesia über, welche dann beim Mischen mit anderen Farben Veränderungen herbeiführen können. Die Ocker sind lichtbeständig, sofern sie rein sind; sie werden jedoch vielfach mit Anilinfarben zur Erhöhung ihrer Farbenbrillanz versetzt, geschönt. Diese natürlicherweise am Lichte unbeständigen Farben geben beim Behandeln mit Weingeist die Anilinfarbstoffe an denselben ab, während reine Ocker vom Weingeist unverändert bleiben. Ein minderwertiger Ocker ist das Amberger Gelb. Grünerde ist ein durch kieselsaures Eisenoxydul gefärbter Thon. Ihre Eigenschaften gleichen denen der Ocker. Schieferschwarz ist ein durch Kohle gefärbter Thon, welcher verschiedene Farben des Handels, z. B. Schiefergrau, Steingrau u. s. w. liefert.

Ultramarin. Ultramarin, welches sich in der Natur sehr selten als Lapis lazuli findet, ist seiner chemischen Natur nach nichts anderes als ein Thon, welcher durch eine bis jetzt nicht vollständig aufgeklärte Schwefelverbindung seine blaue Farbe erhält, ähnlich wie die Ocker durch Eisenoxyd gefärbte Thone sind. Teils wird angenommen, die blaue Farbe wird durch Schwefelnatrium hervorgebracht, teils nimmt man an, dass eine Modifikation des Schwefels, der schwarze Schwefel, in feinster Verteilung dem natriumhaltigen Thon die blaue Farbe erteile. Im allgemeinen bezeichnet man heute das Ultramarin als ein Aluminiumnatriumsilikat mit Polysulfiden des Natriums. Das Ultramarin wird seit ca. 50 Jahren in grossen Mengen künstlich hergestellt und zwar auf sehr verschiedene Weise, wobei die genauen Details der Fabrikation Fabrikgeheimnisse sind. Bei der Darstellung des Ultramarins wird durch Glühen eines Gemenges von Thon, Soda, Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluss zuerst eine grüne Verbindung (grünes Ultramarin) erhalten, welche nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen, mit Schwefel und zwar bei Luftzutritt nochmals geglüht wird. Es bildet sich hierbei das blaue Ultramarin. Durch öfteres Wiederholen des letzteren Prozesses erhält man verschiedene Farbennuancen, durch weitere verschiedene Behandlungsarten (Salzsäuregas u. s. w.) werden auch rote und violette Ultramarine erhalten.

Ultramarin des Handels wird unterschieden nach seinen Farbenschattierungen, nach seinem Kieselerdegehalte; bei Beurteilung des Ultramarins kommt vor allem seine Reinheit, Alaunbeständigkeit und Deckkraft in Betracht. Das Ultramarin ist nicht giftig, luft- und lichtbeständig. Von Mineral- und stärkeren organischen Säuren wird das Ultramarin unter Schwefelwasserstoffentwicklung entfärbt. Es kann mit allen Bindemitteln verwendet werden.

Thonwaren. Je nach der Art der Verarbeitung der verschiedenen Thone teilt man die Thonwaren ein in poröse und dichte Thonwaren. Während bei ersteren die gebrannte Masse (der Scherben) locker und porös, nicht verglast ist, von erdigem Bruche und zerreiblich, ist bei den dichten Thonwaren der Scherben nach dem Brennen mehr oder weniger verglast, von glasartigem Bruche, undurchdringlich für Flüssigkeiten. Dagegen müssen die porösen Thonwaren erst durch Aufschmelzen einer leicht schmelzbaren Silikatverbindung (Glasur) für Flüssigkeiten undurchlässig gemacht werden.

1) poröse Thonwaren. Ziegel. — Hierzu wird der gewöhnliche Thon, Ziegelthon, Lehm, Ziegelerde, die fast überall in geringer Tiefe vorkommt, verarbeitet. Dieser Thon ist stets ein Gemenge von Thon mit Sand, mit mehr oder weniger Calcium-, Magnesiumkarbonat,

Eisenoxyd, Alkalien (auch Schwefeleisen und kieselsaurem Eisen). Fetter Ziegelthon hat bis zu 80 %, magerer nur bis zu 40 % Thon. Weder der erstere noch der letztere können an und für sich verwendet werden. Ersterer schwindet zu sehr und bedarf eines Zusatzes von Infusorienerde oder Sand, letzterer erhält zu geringe Festigkeit und muss daher durch Schlemmen oder Vermischen mit fettem Thon die richtige Zusammensetzung erhalten. Jeder gegebene Lehm wird zuerst dem Verwitterungsprozesse unterworfen (Auflockerung, Oxydation von Schwefelkies, Entfernung von Salzen durch Auslaugen u. s. w.), durch Aussetzen der zerkleinerten Erde der Witterung oder durch Einsumpfen. Die Masse wird dann mit Maschinen durchgearbeitet, geformt, gepresst und in fen verschiedenster Konstruktion gebrannt. Für die Qualität der Ziegel ist von Wichtigkeit, in welcher Form die Kieselsäure vorhanden ist, ob als gröberer oder feinerer Sand. Die Eisenverbindungen erteilen dem Thon beim Brennen die bekannte gelbe bis rote Farbe; dies hängt von der Menge Eisen, Art des Brennens, Kalkgehalt u. s. w. ab. Ziegelthon darf keine grösseren Mengen Kalksteine enthalten, da dieselben beim Brennen in Ätzkalk übergehen und beim Zusammentreffen der Ziegel mit Wasser durch Löschen des Kalkes zerspringen würden. Desgleichen soll der Thon nicht mehr als 25 % fein verteilten kohlensauren Kalk enthalten, auch von organischen Verunreinigungen soviel als möglich frei sein, da sonst beim Brennen Hohlräume und Aschensalze verbleiben. Für leichtere Bauten dienen die sogenannten Hohlziegel. Gut gebrannte Ziegelsteine nehmen höchstens 16 % Wasser auf. Specifisches Gewicht ungefähr 1,7. Ebenso gehören hierher die Dachziegel in ihren verschiedenen Formen (Falzziegel u. s. w.), die bei ihrer Verwendung mit Theer imprägniert, auch glasiert werden. Die Terrakotten und Fliessen, welche nichts anderes sind als künstlerisch ausgebildete Ziegelwaren, werden aus feinem plastischen Thon unter Zusatz von Quarzsand, Chamotte u. s. w. hergestellt. Zur Fabrikation der feuerfesten, der Chamottesteine, dient reiner, feuerfester, unschmelzbarer Thon, welcher mit unschmelzbaren Lockerungsmitteln, z. B. Porzellankapseln, versehen, geformt und bei Weissglut gebrannt wird. Ofenkachel werden ebenso wie Ziegel hergestellt, nach dem Brennen aber, mit der Glasurmasse, bestehend aus Mennige, Zinnasche, Sand, Calciumkarbonat, Soda, Borax, und färbenden Metalloxyden, z. B. Kobaltoxyd, Chromoxyd u. s. w. überzogen, nochmals gebrannt. Ofenkacheln können mit Wasserglasfarben bemalt werden. Hierher gehören auch die aus feuerfesten Thonen ohne (hessische Tiegel) oder mit $^2/_3$ Graphitzusatz (Graphittiegel) hergestellten Schmelztiegel für chemische und metallurgische Arbeiten. Verblendsteine sind aus bildsamem Thon hergestellte Steine, welche mit einem feinen Thonteig überzogen werden, der beim Brennen eine glasartig gesinterte, sogenannte Engobe (Anguss, engobierte Steine) giebt, wodurch dieselben glasiert werden; desgleichen die Thonröhren durch Einstreuen von Kochsalz, wobei eine leicht schmelzbare Glasur von einem Thonerdenatronglas entsteht. Ebenso werden die gewöhnlichen Thongeschirre hergestellt, welche dann mit einer Glasur bestreut (Bleioxyd, Thon und Sand) werden, welche bei einmaligem Brennen die Poren der Thonwaren schliesst und sie dann undurchlässig für Wasser macht. Aluminiumbleiglasglasur (60 Teile Bleiglätte, 10 Teile Thon, 12 Teile Quarzsand). Bei richtiger Mischung und genügender Hitze beim Einbrennen bildet sich hierbei ein in verdünnten Säuren unlösliches Bleiglas (Bleisilikat), während bei ungenügender Arbeit eine Glasur erhalten wird, welche ungebundenes Bleioxyd enthält und daher beim Gebrauch an saure Flüssigkeiten, z. B. Speisen, Blei abgiebt und dadurch gesundheitsschädlich wirkt. Die Prüfung der Töpfergeschirre findet leicht in der Weise statt, dass dieselben mit 4prozentiger Essigsäure eine halbe Stunde lang gekocht werden. Die filtrierte Lösung darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden. Nach neueren Versuchen bildet sich eine vorzügliche Bleiglasur durch Verwendung von fein verteilter Kieselsäure (Infusorienerde oder Kieselguhr), welche leichter als der Quarzsand in feste Verbindung mit dem Bleioxyd tritt (1370 Bleiglätte oder 1500 Bleierz, 500—600 Infusorienerde, 300—200 Teile

trockener Thon). Die Glasur wird unter Wasserzusatz fein vermahlen und dann etwas Natronlauge zugesetzt, um ein Abblättern zu vermeiden, auf den Scherben aufgetragen und gebrannt. Bleifreie Glasuren werden mit Wasserglas mit oder ohne Zusatz von Calciumborat erzeugt. Bei der Fayence (Steingut, Halbporzellan) wird besserer Thon mit Quarz gebrannt. Die nach dem Brennen poröse Masse wird mit leicht schmelzbarer, undurchsichtiger Silikatmischung (Email) glasiert und so wasserdicht gemacht. Die feineren Waren heissen Majolika. Dieselben werden verschönert mit farbigem Email, wozu als Fluss eine Mischung von 35 Teilen Mennige, 45 Teilen Quarzsand, 12 Teilen Pottasche und 8 Teilen Sand dient, welchem 4—10 % färbende Metalloxyde zugesetzt werden. Auch sogenannte Lustre, d. h. metallische Anflüge, dienen zur Ausstattung dieser Gegenstände. Zur Erzeugung der Lustre, z. B. Gold-, Silber-, Platinlustre, dienen die Metallresinate (harzsauren Metalloxyde), welche in dünner Schichte aufgetragen werden. Beim Erhitzen findet dann eine Reduktion des Metalles statt.

2) Dichte Thonwaren. Steinzeug wird hergestellt durch einmaliges Brennen einer geformten Mischung aus gutem Thon, Quarz und Kalk. Während des Brennens in den Ofen eingestreutes verdampfendes Kochsalz erzeugt auf der Oberfläche ein leicht flüssiges Natriumsilikat, welches mit den Silikaten glasartige Doppelsilikate bildet. Steinzeug ist klingend, sehr fest, giebt auf Stahl Funken, ist undurchsichtig, sehr widerstandsfähig gegen Wasser, Säuren und andere Chemikalien, dagegen wenig widerstandsfähig gegen Temperaturveränderungen. Klinker sind in ihrer Masse verglaste Steine, hergestellt durch Brennen stark kalkhaltiger Ziegelerde mit Quarzssand. Es sind durch geschmolzenen kieselsauren Kalk verbundene Ziegelsteine. Dieselben sind sehr hart, nehmen kein Wasser auf, können aber infolge ihrer glatten Fläche nicht mit Luftmörtel, sondern nur mit Cement verbunden werden. Sie dienen zur Pflasterung.

Porzellan (unglasiertes Porzellan heisst Bisquitporzellan). Zur Herstellung des Porzellans dient der reine Kaolin oder die Porzellanerde, welche mit Feldspat innig gemischt, geformt und gebrannt wird. Hierbei dient der reine Thon als eigentlicher Körper, in welchen der als Flussmittel dienende Feldspat eindringt. Die so erhaltenen Gegenstände werden dann mit einer Glasur aus feinstem Feldspat und Quarz überstrichen und nochmals gebrannt, wodurch eine glatte, glänzende Oberfläche entsteht. Porzellan ist eine weisse, durchscheinende, harte Masse, specifisches Gewicht 2—2,5, undurchlässig für Wasser und Säuren. Die Glasur des Porzellans enthält niemals Metalloxyde, wie z. B. Bleioxyd oder Zinnoxyd. Zur Verzierung der Porzellanwaren dient die Bemalung entweder unter der Glasur oder auf der Glasur. Zu ersterer können wegen der hohen Temperatur nur wenige Farben verwendet werden, z. B. Chromoxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxyd, Uranoxyd, Titanoxyd. Daher wird meist auf die Glasur gemalt und nochmals eingebrannt. Hierbei werden die mit einem Flusse versehenen Farben (leicht flüssiges Bleiglas, 6 Teile Mennige, 2 Teile Quarzsand, 1 Teil calcinierter Borax, welche Mischung zuerst geschmolzen und dann gepulvert wird) mittels Lavendelöl oder Dicköl aufgetragen und nach dem Trocknen in der Muffel eingebrannt. Für Gold und Silber besteht der Fluss aus basisch salpetersaurem Wismut, $^1/_{12}$—$^1/_{15}$ des Gewichtes.

Boden und Ackererde. Der Boden, auf dem wir leben und unsere Wohnstätten aufschlagen, ist die äusserste Schichte der Erdkruste und setzt sich zusammen aus den Fels- und Steintrümmern und deren Verwitterungsprodukten. Diese Bestandteile sind meist in einer ihrer Entstehung entsprechenden Schichtung vorhanden. Als Beispiel diene uns ein Durchschnitt des Münchener Bodens. Wir finden hier unter einer verhältnismässig dünnen Ackerkrumme (auch Humus oder schwarzer Boden genannt), welche die verwesenden Reste von Pflanzen- und Tierkörpern enthält, mit mehr oder weniger Sand untermengtes poröses Kieselgerölle (Diluvium und Alluvium), unter welchem sich eine undurchlässige Thonschichte, Letten, Flintz, befindet, dem wieder durchlässige Schichten von Kies und Gerölle folgen, die dann wieder auf Flintz auflagern. Die Hauptbestandteile des Bodens sind

Thon, Lehm, Sand, Kalkstein, Mergel, Humus, und man unterscheidet je nach dem Vorwalten des einen oder anderen Bestandteiles Lehm-, Thon-, Sand-, Kalk-, Mergel- und Humusboden. Ein steter Bestandteil des Bodens ist ferner die atmosphärische Luft (Boden- oder Grundluft) und Wasser (Grundwasser). Beide sind im Boden in beständiger Bewegung (s. auch bei Wasser). Die Bodenluft kann verunreinigt sein durch reichliche Mengen Kohlensäure, und Leuchtgas bei Gasausströmungen, weshalb die Bauten durch isolierte Schichten (Beton) abgeschlossen sein sollen. Das Verhalten des Bodens verunreinigenden Stoffen gegenüber ist von grosser Wichtigkeit; kommt ein verunreinigtes Wasser auf den Boden, so hält dieser zunächst die mechanisch suspendierten Teilchen zurück, um so mehr, je kleiner seine Poren sind. Ausserdem werden vom Boden durch Oxydation, Kapillarität und chemische Wirkung auch gelöste anorganische und organische Stoffe zum Teile zurückgehalten. Die anorganischen Bestandteile gelangen teilweise ins Grundwasser, teils dienen sie den Pflanzen zur Nahrung. Die organischen Stoffe werden durch den Sauerstoff der Luft unter Vermittelung der im Boden vorhandenen Bakterien in einfache Verbindungen übergeführt (Verwesung), wobei der Kohlenstoff zu Kohlensäure, der Stickstoff zu Salpetersäure wird. Man nennt diesen Bodenstoffwechsel die Selbstreinigung des Bodens. Diese hat natürlich ihre Grenze, und wird der stark mit organischen Stoffen menschlicher und tierischer Abfallprodukte verunreinigte Boden der Städte der Herd pathogener Organismen. Die Reinerhaltung des Bodens spielt eine grosse Rolle für die Gesundheit der Städte, besonders bei Epidemien (örtliche und zeitliche Disposition des Bodens), wobei die Durchfeuchtung des Bodens (Grundwasserstand) eine gewisse Rolle spielt. Während in der Luft in 10 l sich 1—10 Keime, im Fluss- und Brunnenwasser ca. 10—500 Keime befinden, sind im Boden der Oberfläche ca. 100000 bis Millionen Keime, welche nach der Tiefe abnehmen (meistens Saprophyten). Der Boden dient auch zur Aufnahme von Leichen, welche im porösen Boden in 4—7 Jahren, im Lehmboden erst in 15 Jahren vollständig verwest sind. Der Boden steht in naher Beziehung zum Wasser; der Boden der Städte ist verunreinigt durch Abortinhalt, Spüljauche, Leuchtgas u. s. w., wozu noch die Verunreinigungen aus gewerblichen und industriellen Betrieben kommen (s. bei Wasser). Jeder Boden enthält mehr oder weniger gebundenen Kohlenstoff. Beim Ackerboden beträgt derselbe 0,5—3 % (= 0,8—5 % Humus), bei stark verunreinigtem Boden das Vielfache. Gewöhnlicher Boden enthält, selbst stark gedüngter, humusreicher Boden, höchstens 0,125 % Gesamtstickstoff und 0,03 % in Form von Ammoniak und Salpetersäure. Gewöhnlicher Boden und Ackerboden enthält nur Spuren von Chloriden und Sulfaten. Dagegen enthält inficierter Boden grössere Mengen dieser Verbindungen. Die Beurteilung eines Bodens stützt sich teils auf die chemische, physikalische und bakteriologische Untersuchung.

Ackerboden. Die oberste Erdschichte enthält ausser den oben genannten Verbindungen, welche durch Verwitterung der Gesteine entstehen, Kalisalze, phosphorsauren Kalk und Magnesia, Kieselerde, Ammoniumsalze, salpetersaure Salze, Eisen- und Manganverbindungen, organische Säuren (Humussäuren), in Verwesung begriffene Substanzen und Wasser. Diese sind, abgesehen von der Kohlensäure, dem Ammoniak und Wasserdampf der Luft, die unentbehrlichen Nahrungsstoffe des Bodens für die Pflanzen. Nicht jeder Boden enthält diese Bestandteile in der für das Pflanzenwachstum nötigen Menge in zweckdienlicher Form (fruchtbarer und unfruchtbarer Boden); andererseits wird ein fruchtbarer Boden durch die Ernten erschöpft und muss zur Erhaltung seiner Fruchtbarkeit die ihm entzogenen Mineralsalze wieder erhalten (Düngung). Hierbei erfordern die verschiedenen Pflanzen verschiedene Mineralbestandteile in verschiedener Menge (Wechselwirtschaft). Auch spielt neben der chemischen, die physikalische Beschaffenheit eine ganz besondere Rolle, z. B. der Grad der Auflockerung, Verteilung, Aufsaugungsfähigkeit u. s. w. (s. auch bei Kali, Ammoniak und Phosphorsäure). Mit der Untersuchung des Bodens, sowohl in physikalischer Beziehung (Porosität, Aufsaugungsvermögen) als in chemischer Beziehung

(in Wasser, in verdünnten Säuren lösliche Stoffe u. s. w.), Verunreinigungen befasst sich die Bodenanalyse (mechanisch und chemisch). Stoffe, welche beim Ackerboden wertvolle Bestandteile sind, gehören beim bewohnten Boden zu den Verunreinigungen. Bei der hygienischen Beurteilung des Bodens kommen hauptsächlich in Betracht die Durchlässigkeit, Gehalt an organischen Stoffen (Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmung). Bei der agrikulturchemischen Untersuchung wird zumeist nur der Gehalt an den wichtigsten Pflanzennährstoffen bestimmt, also Phosphorsäure, Kali, Kalk, Stickstoff und das Absorptionsvermögen für die wichtigsten Pflanzennährsalzlösungen. Als Minimalgrenze gelten für die in der Feinerde enthaltene Phosphorsäure, Kali, Kalk und Stickstoff mindestens 0,1 %. Liegen diese Bestandteile unter der angegebenen Grenze, so ist absolut eine Düngung notwendig.

Anhang. — Künstliche Steine und Bausteine. — Ungebrannte Steine. Aus thonhaltigen und anderen Materialien werden durch einfaches Formgeben oder Einwirkung chemischer Prozesse Steine zu Bauten hergestellt. Lehmsteine aus geformtem Lehm, einfach an der Luft getrocknet, Kalksandziegel, Kalkmilch, mit Sand gepresst, getrocknet, eventuell mit Wasserglas gehärtet, Cementstein, Kunststein, Beton. Cement wird hierbei mit Wasser und Sand gemengt, gepresst, in Formen gegossen, angewandt zu Stufen, Rinnen, Trögen, Isolierschichten für Häusergrund u. s. w Bei den sogenannten Monierbauten wird Cementguss mit Einlage von Eisenstäben angewandt. Künstlicher Sandstein wird hergestellt durch Mischen von Sand mit Kalk und Cement, nachheriges Härten mit Wasserglas. Magnesiacement (s. bei Magnesiumkarbonat). Xylolith ist Magnesiacement, mit Sägespänen gepresst, Marmorcement, mit Alaun gebrannter Gips, Gipsbeton, hydraulischer Gips mit Sand, Korksteine, Korkstücke mit Thon und Kalk, Schlackensteine, Hochofenschlacke allein oder mit Kalk u. s. w.

Natürliche Steine. Hiervon finden zu Bauten Verwendung körniger, dichter Kalkstein, Dolomit, Gips, Serpentin (eisenoxydulhaltiges Magnesiumsilikat mit verschiedenen Einlagerungen), Granit (körniges Gemenge von Quarz, Feldspat und Glimmer), Syenit (körniges Gemenge von Feldspat, Hornblende, Glimmer und Quarz), Porphyr (Gemenge von Feldspat mit Quarz mit eingesprengtem Feldspat, Quarz, Glimmer, Hornblende und Augit), Trachit (Feldspat mit Hornblende und Glimmer), Basalt (verschiedene Silikate mit Magneteisen), Gneis (geschichtetes Gestein aus Quarz, Feldspat und Glimmer), Glimmerschiefer (Gemenge von Quarz und Glimmer, geschichteter Schiefer), Sandsteine (Quarzkörner mit verschiedenen Bindemitteln, z. B. Kalkstein, Thon, Kieselsäure u. s. w. verkittet, Konglomerate und Breccien (verkittete Gesteintrümmer), Thonschiefer (inniges Gemenge von Thon, Quarz, Sand und Glimmer, besonders zu Dachschiefer und Schreibtafeln verwendet). Bei der Prüfung von Baumaterialien, besonders bei den Steinen, kommt in Betracht das Porenvolumen, Wasseraufnahmsfähigkeit und Frostbeständigkeit, Festigkeit, Verwitterungsfähigkeit. Bausteine werden durch verschiedene Verfahren vor der Verwitterung geschützt, konserviert (Silikatanstriche, Fluatanstrich; s. auch bei Wasserglas und Kieselfluorwasserstoffsäure).

Die Verbindungen des dreiwertigen Aluminiums sind im reinen Zustande farblos, beim Erhitzen sind dieselben teils beständig, teils verlieren sie ihre Säure ganz oder teilweise. Der Rückstand giebt (Aluminiumoxyd) mit Kobaltnitrat befeuchtet und geglüht, eine blaue Masse (Thenardblau, Kobaltultramarin). Die Aluminiumsalze werden von Ammoniak, Baryumhydroxyd, Kali- und Natronlauge unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd gefällt, welches im Überschuss der beiden letztgenannten Lösungsmittel löslich ist. Aus dieser Lösung wird durch Salmiak beim Kochen die Thonerde wieder gefällt. In wässeriger Lösung bildet Aluminium keine Schwefel-

verbindung. Schwefelammonium fällt Aluminiumhydroxyd. Die Fällung der Thonerde durch Alkalien wird durch organische Verbindungen, z. B. Weinsäure, Oxalsäure, Zucker, Cellulose u. s. w. verhindert. Bei Gegenwart von Phosphorsäure fällen die Alkalien phosphorsaure Thonerde, welche sich im Überschusse derselben löst. Baryumhydroxyd fällt daraus alle Phosphorsäure. Aluminiumsalzlösungen, mit essigsaurem Natrium gekocht (Bildung von essigsaurer Thonerde) werden unter Abscheidung von basisch essigsaurem Aluminium vollständig zersetzt (Unterschied und Trennung von Zink und Mangan, welche hierbei als essigsaure Salze in Lösung bleiben). Kohlensaurer Baryt fällt Aluminiumsalze vollständig (Unterschied von Zink).

Beryllium (Glycium).

Atomgewicht: Be = 9,1.

Das Beryllium kommt in der Natur selten, hauptsächlich als Begleiter des Aluminiums vor und zwar vor allem im Beryll, ein Doppelsilikat von Beryllium und Aluminium, $Al_2Be_2(SiO_3)_6$. Der Smaragd ist ein krystallisierter, durch Chromoxyd grün gefärbter Beryll. In seinen Eigenschaften steht das Beryll zwischen dem Magnesium und Aluminium. Das Beryllium (spec. Gew. 1,64) ist zweiwertig und bildet Verbindungen von der Zusammensetzung der Magnesiumsalze, z. B. $BeCl_2$, $BeSO_4 + 7H_2O$. Letzteres bildet analog dem Magnesiumsulfat mit Kaliumsulfat ein schwer lösliches Doppelsalz. Die Beryllsalze haben einen süssen Geschmack (daher früher der Name Glycium). Die Beryllerde, BeO, Beryllhydroxyd, $Be(OH)_2$, löst sich wie das Aluminiumhydroxyd in Kalium-, Natronlauge, wird aber aus dieser Lösung in konzentriertem Zustande beim Kochen ausgefällt (Unterschied von Aluminium und Trennung desselben bei der Darstellung).

Seltenere Erden.

Weitere dem Aluminium nahestehende Metalle, welche sich meist zusammen in Mineralien, aber verhältnismässig selten*) in der Natur vorfinden und zwar meist in Schweden und Grönland, im Cerit, Gadolinit, Euxenit, Orthit und Thorit, Monazit u. s. w. sind das

Scandium, Sc = 44,1,

findet sich besonders im Euxenit und Gadolinit. Verbindungsformen: Sc_2O_3, $Sc(OH)_3$, $Sc_2(SO_4)_3$.

Yttrium, Y = 88,7,

besonders im Gadolinit zu 35 % enthalten, bildet die Verbindungsformen YCl_3. Die Yttriumerde ist ein Bestandteil des Auer'schen Gasglühlichtes (s. Seite 344).

Lanthan, La = 138,5,

findet sich besonders im Monacit. Verbindungsformen: $La(OH)_3$, ebenfalls ein Bestandteil des Auer'schen Gasglühlichtes (s. Seite 344).

*) Seit dem Entstehen der durch das Auer'sche Gasglühlicht ins Leben gerufenen Monazitindustrie (s. bei Cerium) gebührt diesen Erden der Name „seltene Erden" im wahren Sinne des Wortes nicht mehr.

Cerium, Ce = 140,2,

findet sich besonders im Cerit (60 %) und im Monacit*) (Amerika), welcher hauptsächlich ein Tricerphosphat darstellt, in welchem ein Teil Cer durch Didym, Thorium und Lanthan ersetzt ist. Verbindungsformen: Ce_2O_3, Cerosalze; CeO_2, Cerisalze. Aus dem Monacit werden die Erden z. B. folgenderweise getrennt. Nachdem das feingemahlene Mineral mit Schwefelsäure aufgeschlossen, werden die Bisulfate getrennt; die Erden werden zusammen abgeschieden, die Thorerde mittels Natriumkarbonat ausgezogen, das Cerium als basisches Sulfat abgeschieden. Die hinterbleibenden Erden, Didym und Lanthan, werden in Nitrate verwandelt, mittels Ammoniumnitrat in Doppelsalze übergeführt und durch fraktionierte Krystallisation getrennt. Beim Auer'schen Gasglühlichte (s. auch bei Zirkonium) wird ein Gemenge der verschiedenen Erden, je nachdem ein mehr gelbes, weisses oder grünliches Licht erzielt werden soll, in folgender Weise hergestellt, zum Glühen gebracht. Die gemischten Oxyde (z. B. 20 % Lathanoxyd, 20 % Yttriumoxyd, 60 % Magnesiumoxyd, oder 60 % Zirkonerde, 30 % Lanthanoxyd, 10 % Yttriumoxyd oder 50 % Zirkonerde, 50 % Lanthanoxyd; der beste Glühstrumpf enthält 99 % Thorerde und 1 % Cererde) werden in Salpeter- oder Essigsäure gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, dass die Lösung 30 % der entstandenen Salze enthält. Mit dieser Lösung werden 4—4,5 cm lange, 1—1,4 cm breite, aus Baumwolle gewebte Röhren, welche vorher mit Salzsäure gereinigt wurden, getränkt und getrocknet. Dann wird ein etwa 2 mm dicker Platindraht durch die oberen Maschen des Gewebes gezogen, diese mit einem in der Lösung getränkten und getrockneten Faden eingeheftet, zu einem Ringe von 1—1,5 cm Weite gebogen und mit seinen zusammengedrehten Enden seitlich an einen stärkeren, einige Centimeter langen zweiten Platindraht gebunden, welcher in einem eisernen, am Brenner befindlichen Halter so befestigt ist, dass der Ring einige Centimeter über der Mündung steht, und das Gewebe auf diese herabgezogen werden kann, um demselben Halt zu geben. Wird das Gewebe nun angezündet, so verbrennen die Fasern, die feuerbeständigen Oxyde aber bleiben in Gestalt eines schön gewebten Hohlkegels zurück. Über die Art und Wirkung dieses Glühlichtes siehe bei Zirkonerde. In diesem Lichte wiegen die kurzwelligen Strahlen erheblich vor, und es steht in Bezug auf seine spektrale Zusammensetzung dem elektrischen Bogenlichte sehr nahe. Ein Hauptvorzug ist seine geringe Wärme-Entwicklung. Eine besondere Annehmlichkeit für das Auge liegt in seinem Reichtum an grünem und kurzwelligem Lichte.

Die Ceriumverbindungen finden ferner Verwendung in der Anilinfarbenfabrikation (wie Vanadin) als Depolarisationsmittel (Cerdioxyd) in der Keramik, in der Medizin u. s. w. Ceriumtetrafluorid entwickelt wasserfrei beim Erhitzen: Fluor.

Ytterbium, Yb = 173,2, Terbium, Tr = 150.

Die Ytterbiumerde bildet den Hauptbestandteil der früher für einheitlich gehaltenen Erbinerde (aus dem Euxenit, Gadolinit und Orthit). Verbindungsformen: Yb_2O_3; **Terbinerde** (Tr_2O_3) ist reichlich im Samarskit enthalten. Weitere, zu dieser Gruppe gehörige Elemente, deren Natur aber noch zweifelhaft ist, sind: das

Didym = 142,3, Erbium = 166, Samarium = 150, Holmium, Thulium, 171.

Die Didymverbindungen finden neuerdings Anwendung in der Keramik, zur Herstellung fluoreszierender und sehr widerstandsfähiger Gläser u. s. w. Infolge der erdartigen Beschaffenheit ihrer Oxyde und ihres

*) Die Monazite kommen jetzt schiffsladungsweise zu uns. Der karolinische Monazit enthält: 28,3 % Cererde, 15,8 % Didymerde, 13,3 % Lanthanerde, 4,8 % Thorerde.

seltenen gemeinsamen Vorkommens in den seltenen schwedischen bezw. grönländischen Mineralien: Cerit, Euxenit, Gadolinit, Thorit u. s. w. fasst man Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium, ferner Erbium, Cer, Didym, Holmium, Samarium, Terbium, Thulium zusammen unter dem Namen der seltenen Erden. Alle diese Metalle werden durch Oxalsäure (ähnlich den alkalischen Erden) gefällt, liefern schwer lösliche Sulfate, werden durch Ammoniak als Hydroxyde gefällt. Diese Metalle zerfallen in 2 Gruppen:

I. Solche, deren Salzlösungen kein Absorptionsspektrum geben, Sc, Y, La, Yb, Ce, Tr.

II. Solche, deren Salzlösungen Absorptionsspektren liefern, Di, Er, Ho, Sa, Tm.

Die Metalle der zweiten Gruppe sind wahrscheinlich keine Elemente, sondern Gemenge, was bereits für das Didym nachgewiesen ist.

B. Schwer-Metalle.

Zink, Cadmium, Quecksilber, Gallium, Indium, Thallium, Blei, Zinn, Wismut, Germanium, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Platin, Palladium.

Zu den Schwer-Metallen rechnet man die Metalle, deren specifisches Gewicht über 5 liegt. Sie besitzen eine geringere chemische Energie als die Leicht-Metalle. Ihr basischer Charakter ist schwächer als der der Leicht-Metalle, ihre Sauerstoffverbindungen (Oxyde) und Schwefelverbindungen (Sulfide) sind unlöslich. Ihre natürlichen Verbindungen besitzen meist Metallglanz und heissen Erze.

Im allgemeinen zeichnen sich die Schwer-Metalle durch einen besonderen Glanz (Metallglanz), ferner durch ein hohes specifisches Gewicht, durch Dehnbarkeit (ausgenommen Zink, Wismut, welche spröde sind) aus. Alle sind gute Leiter der Wärme und Elektricität. Die Schwer-Metalle finden sich teils gediegen, teils in Verbindung mit Sauerstoff und Schwefel. Diese Verbindungen werden Erze genannt, haben meist Metallglanz und ein hohes specifisches Gewicht und finden sich in älterem krystallinischen Gestein, in Gängen oder Adern. Mit Ausnahme des Goldes, Platins, Kupfers und einer verschwindend kleinen Menge von Silber, Quecksilber, und Wismut wird die weitaus bedeutendste Menge der Metalle aus Erzen mittels chemischer Prozesse gewonnen. Besonders sind es die geschwefelten Erze, welche das Metall mit Schwefel verbunden enthalten, und oxydische Erze, in denen das Metall mit Sauerstoff verbunden ist. Während sich die geschwefelten Erze ursprünglich auf den Erzlagerstätten gebildet haben, sind die oxydischen Erze durch nachträgliche Oxydation ersterer entstanden, somit sekundäre Produkte. Während aus oxydischen Erzen besonders das Eisen, Zinn und Aluminium gewonnen werden, dienen zur Herstellung der übrigen Metalle vorwiegend die geschwefelten Erze. Die Herstellung der Metalle geschieht teils auf trockenem Wege (Schmelzprozesse) teils auf nassem Wege, d. h. durch Auslaugung der Erze und nachherige Fällung, so z. B. Silber, Kupfer, Platin u. s. w. (hydrometallurgische Prozesse). In neuerer Zeit gewinnt die Metallherstellung, bei welcher metallurgische Prozesse mit Hilfe der elektrischen Energie ausgeführt werden, immer mehr an Boden. Werden hierbei die Metalle aus einer wässerigen Lösung gewonnen, so nennt man das Hydroelektrometallurgie, während bei der Erzeugung der Metalle aus geschmolzenen Elektrolyten der Prozess Pyroelektrometallurgie genannt wird. Bei der Herstellung der Metalle auf trockenem Wege sind zu unter-

scheiden 1) Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt, bezw. Siedepunkt, z. B. Zink, Quecksilber, Natrium, welche destillieren (sogenannte Tropfarbeit), 2) Metalle mit hohem Schmelzpunkt bezw. Siedepunkt, welche durch die Hüttenarbeit entweder in flüssigem (Flussarbeit) oder nur im erweichten Zustande (Schweissarbeit) erhalten werden. Alle Metalle werden bei der Gewinnung, ausgenommen bei der elektrischen, zuerst nicht rein, sondern mit anderen begleitenden Metallen mehr oder weniger verunreinigt oder legiert erhalten (Rohmetalle). Diese werden erst durch weitere Raffinationsprozesse nahezu chemisch rein erhalten. Die Reinheit der Metalle spielt eine grosse Rolle bezüglich deren Eigenschaften und deren Verarbeitbarkeit. Schon verhältnismässig geringe Beimengungen ändern die Eigenschaften der Metalle in hohem Grade. Die Metalle hat man nach ihrem Verhalten verschieden eingeteilt: Nach ihrem Verhalten zum Sauerstoff teilt man die Metalle ein in edle und unedle Metalle. Letztere sind diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen unter Oxydation ihren Metallglanz verlieren. Im Gegensatze hierzu bleiben die edlen Metalle unter allen Umständen vom Sauerstoff der Luft unbeeinflusst (Silber, Gold, Quecksilber und die Platinmetalle). Nach dem Verhalten zum Wasser allein oder in Gegenwart einer Säure hat man die Schwer-Metalle eingeteilt 1) in Metalle, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zerlegen, bei Gegenwart einer Säure oder für sich allein bei höherer Temperatur (Eisen, Mangan, Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Chrom, Zinn), 2) Metalle, die das Wasser in der Glühhitze, aber nicht bei Gegenwart einer Säure zerlegen (Antimon, Wolfram), 3) Metalle, welche das Wasser weder in der Glühhitze noch bei Gegenwart von Säure zersetzen, sich aber beim Glühen an der Luft oxydieren (Wismut, Blei, Kupfer, Quecksilber), 4) in Metalle, die das Wasser nicht zerlegen und die selbst beim Erhitzen nicht oxydieren (Silber, Gold, Platin).

Nach ihrem Verhalten zu Reagentien bringt man die Metalle in folgende analytische Gruppen: Durch Ammoniumkarbonat, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden nicht gefällt 1) die Alkalien, Kalium, Natrium, Ammonium, Rubidium, Cäsium und Lithium, 2) durch Ammoniumkarbonat, nicht aber durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden gefällt: Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, 3) durch Schwefelammonium, nicht aber durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart starker Säuren gefällt werden Aluminium, Chrom, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Titan, Uran, Beryllium, Zirkonium, Thorium, Yttrium, Erbium, Cer, Lanthan, Didym, Niob, Tantal, Indium und Thallium. 4) Durch Schwefelwasserstoff aus stark sauren Lösungen werden gefällt — das gefällte Schwefelmetall ist in Schwefelammonium unlöslich — Silber, Blei, Quecksilber, Wismut, Kupfer, Cadmium, Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium. 5) Durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung werden gefällt — das gefällte Schwefelmetall ist in Schwefelammonium löslich — Zinn, Antimon, Arsen, Platin, Gold, Molybdän, Germanium, Wolfram, Vanadin, Iridium. Die Metalle können durch Zusammenschmelzen miteinander gemischt werden, wobei sich die Metalle gegeneinander wie Lösungsmittel verhalten (Legierungen). Hierbei gelten folgende allgemeine Regeln: Die Eigenschaften der Legierungen sind von den die Legierung bildenden Komponenten verschieden. Der Schmelzpunkt der Legierungen ist geringer als der eines jeden Metalls für sich. Die Eigenschaften der Metalle werden durch Verunreinigungen bedeutend beeinflusst. Die Struktur eines Metalls hängt von dem Umstande ab, ob es krystallinisch ist oder nicht. Die geschmeidigen Metalle krystallisieren meist regulär, die spröden hexagonal. Werden die krystallinischen Metalle gehämmert oder gewalzt, so erhalten sie faserige Struktur unter teilweiser Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften. Unter Härte der Metalle versteht man deren Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse beim Schneiden, Drehen, Feilen u. s. w. Unter Festigkeit der Metalle versteht man die Kraft, mit welcher sie einer Trennung ihrer Teile widerstehen. Je nachdem diese Trennung durch Zerreissen, Zerdrücken, Zerbrechen oder Zerdrehen erfolgt, unterscheidet man: absolute Festigkeit (Zugfestigkeit), rückwirkende Festigkeit (Druckfestigkeit), relative Festigkeit

(Bruchfestigkeit) und Torsionsfestigkeit (Drehungsfestigkeit). Härte und Festigkeit werden durch Bearbeiten beeinflusst, oft erhöht z. B. Walzen, Hämmern. Die Metalle sind verschieden dehnbar und elastisch, d. h. ihre Teilchen können Verschiebungen erleiden und wieder in ihre frühere Lage zurückkehren.

Härte der Metalle, Blei = 1.

Blei	1	Aluminium	17,3
Zinn	1,73	Kupfer	19,3
Wismut	3,34	Platin	24
Cadmium	6,95	Schmiedeisen	60,7
Gold	10 7	Stahl, ungehärtet	61,4
Zink	11,7	Roheisen, grau	64
Silber	13,3		

Hämmerbarkeit.	Walzbarkeit.	Ziehbarkeit.
Gold	Blei	Platin
Silber	Zinn	Silber
Aluminium	Gold	Eisen
Kupfer	Silber	Kupfer
Zinn	Aluminium	Gold
Platin	Kupfer	Aluminium
Blei	Platin	Nickel
Zink	Eisen	Zink
Eisen		Zinn
Nickel		Blei

Schweissbar sind: Weiches Eisen, Nickel und Platin.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Quecksilber	—38	357,25
Kalium	+62,5	719—731
Natrium	95,6	861—954
Zinn	226,5—230°	1450—1600
Wismut	260—270,5	1090—1450
Cadmium	315—320,7	720—772
Blei	326—335	1450—1600
Zink	412—420	916—954
Antimon	425—450	
Aluminium	600—850	
Magnesium	750	
Silber	954—1040	
Gold	1037—1250	
Kupfer	1050—1330	
Nickel	1400—1600	
Kobalt	1500—1800	
Eisen	1600—1800	
Platin	1775—2000	
Mangan	1900	

	Spec. Gew.		Spec. Gew.
Kalium	0,87	Cadmium	8,6
Natrium	0,98	Kobalt	8,6
Magnesium	1,7	Nickel	8,9
Aluminium	2,6	Kupfer	8,9
Arsen	5,7	Wismut	9,8
Antimon	6,7	Silber	10,5
Zink	7,15	Blei	11,4
Zinn	7,3	Quecksilber	13,55
Eisen	7,9	Gold	19,3
Mangan	8,0	Platin	21,5

	Einfluss der Reinheit:
Reines Eisen	7,85—7,88
Schmiedeeisen	7,79—7,85
Stahl	7,6—7,8
Gusseisen, weiss	7,58—7,73
„ grau	7,03—7,13
Kupfer, gegossen	8,83—8,912
„ -Draht	8,93—8,949
„ gehämmert	8,919—8,959
„ elektrolytisch	8,884—8,952

Die meisten Metalle bilden bei höherer Temperatur mit dem Kohlenstoff Verbindungen, die Karbide, Karburete oder Karbüre. Das Verbindungsverhältnis ist ein sehr wechselndes, ähnlich wie bei den Legierungen, doch finden sich darunter auch Karbüre konstant im Verhältnisse der Atomgewichte. Für die Metallurgie sind die Karburete von grosser Bedeutung, da ihre Beimischung die Eigenschaften der Metalle in hohem Grade beeinflusst, wovon uns das Eisen ein typisches Beispiel giebt. Technische Anwendung finden bis jetzt das Siliciumkarbid und das Calciumkarbid (s. d.).

Einiges über die technische Handhabung der Metalle. Schmelzen und Giessen. Metalle, deren Schmelzpunkt nicht weit auseinander liegt, werden zu gleicher Zeit geschmolzen. Bei grösseren Mengen schwer schmelzbarer und kleineren Mengen leicht schmelzbarer Metalle wird zuerst das schwer schmelzbare Metall geschmolzen, hierauf das leicht schmelzbare Metall in vorgewärmtem Zustande beigefügt. Beim Schmelzen der Metalle ist jede Überhitzung über den Schmelzpunkt zu vermeiden, da höhere Temperaturgrade die Oxydation der Metalle befördern. Bei Herstellung von Metallegierungen müssen die geschmolzenen Metalle längere Zeit flüssig erhalten und durch längeres Rühren gleichmässig gemischt werden. Zur Vermeidung der Oxydation und Sauerstoffabsorption der Metalle setzt man dem geschmolzenen Metalle Körper zu, welche den Sauerstoff leichter als das betreffende Metall absorbieren und die etwa entstandenen Oxyde wieder reduzieren, deren eigene Oxyde aber nicht in den Metallen löslich sind. Solche Körper sind besonders Mangan, Phosphor, Silicium, Magnesium, Aluminium. Beim Kupfer- und Bronzeguss verwendet man hauptsächlich Phosphor, Mangan oder Aluminium, beim Eisenguss Mangan, Aluminium oder Silicium, beim Nickelguss Magnesium oder Zink, beim Silberguss Zink. Auch bedeckt man die geschmolzenen Metalle mit Holzkohlenpulver. Aus gleichem Grunde werden geschmolzene Metalle mit einem Holzstabe, welcher bei der Schmelztemperatur verkohlt, umgerührt.

Löten. Das Löten bezweckt die feste Vereinigung zweier gleichartiger oder verschiedener Metallteile durch ein flüssiges Metall oder eine Metalllegierung, das sogenannte Lot. Da das Lot die Festigkeit der Lötung bedingt, so ist bei der Wahl des Lotes auf die erforderliche Festigkeit des Gegenstandes Rücksicht zu nehmen. Die zu lötenden Metallteile müssen vollständig frei von Oxyd, also metallisch blank sein, was man durch Feilen, Schaben u. s. w., durch Beizen mit Säuren und zur Verhinderung der Oxydation während des Lötens durch Aufstreichen von reduzierenden oder schmelzenden und dadurch luftabhaltenden Körpern erreicht (Kolophonium, Salmiak, Kryolith u. s. w.). Die zu lötenden Metalle müssen auf die Schmelztemperatur des Lotes erhitzt werden. Das Lot muss einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als das zu lötende Metall. Je nach der Art des Metalls und dem zu erreichenden Zwecke unterscheidet man weiche Lote (Schnelllote, Zinnlote) und harte Lote (auch Schlag- oder strenge Lote genannt). Zum Löten dienen ferner die verschiedenen Lötmittel (Lötwasser, Lötsalz, Lötfett u. dgl.). (S. bei den betreffenden Metallen.) Die Metalle bezw. Metallwaren erfahren in der verschiedensten Weise eine Oberflächenveredlung. So werden die Metalle meist mit einem edleren Metalle überzogen, um sie an der Oberfläche zu veredeln, d. h. dieser die Eigenschaften des edleren Metalls, schöneres Aussehen, Widerstandsfähigkeit und Glanz u. s. w. zu verleihen. Es geschieht dies entweder direkt durch Ein-

tauchen der Metalle in geschmolzene andere Metalle, Verzinnen von Eisen, Kupfer, Verzinken von Eisen, dann durch durch Plattieren, wobei z. B. ein dünnes Silberblech oberflächlich versilberten Kupfergegenständen aufgepresst wird, durch Anwendung von Amalgamen (Feuervergoldung, Feuerversilberung), durch Niederschlagen der Metalle aus Lösungen teils auf chemischem (Zinn-, Silber-, Goldsud), teils auf galvanischem Wege (galvanische Niederschläge, Galvanostegie). Des weiteren werden Metalle auch durch Auflegen feinster Metallblättchen, z. B. Gold oder Silber, mit einer metallischen Oberfläche versehen. Durch Behandlung mit Säuren und verschiedenen Salzlösungen teils auf chemischem teils auf galvanischem Wege kann die Oberfläche der Metalle verschiedenst verändert bezw. gefärbt werden (chemische und galvanische Metallfärbung), Beizen, Patinieren u. s. w. Desgleichen verfolgt das Schleifen, Polieren und Mattieren der Metallgegenstände, wobei Teilchen der Metalloberfläche durch die rauhen Körnchen der Schleifmittel u. s. w. weggenommen werden, eine Veredlung der Metalloberfläche. Weitere Veredlung erfährt die Metalloberfläche durch Einlegen, Emailieren und Ätzen. Beim Ätzen werden die Teile eines Metalls, welche vor der Einwirkung der Ätzmittel geschützt werden sollen, mittels eines Deckmittels (Decklack) geschützt. Beim Ätzen unterscheidet man zwischen Hoch- und Tiefätzen und zwischen einfachem Ätzen, wobei die Ätzflüssigkeit einfach durch chemische Lösung das Metall an den betreffenden Stellen entfernt, und das galvanische Ätzen. Die galvanische Ätzung unterscheidet sich von der gewöhnlichen durch die Benützung eines Bades, das an und für sich nicht auf das betreffende Metall einwirkt, sondern erst durch den galvanischen Strom dazu befähigt wird. Hierbei wird das zu ätzende Metall als Anode in das betreffende Bad gehängt, während als Kathode eine Platte aus gleichem Metall verwendet wird. (S. bei den betreffenden Metallen.)

I. Leicht schmelzbare Schwer-Metalle.

Zink, Cadmium, Quecksilber, Gallium, Indium, Thallium, Zinn, Blei, Wismut, Germanium.

Zink (Spiauter).

Zn = 65.

Das Zink, welches seit alter Zeit in Legierungen bekannt ist, aber erst seit vorigem Jahrhundert hüttenmässig gewonnen wird, findet sich in grosser Menge, nicht gediegen, sondern in Erzen, von welchen die wichtigsten sind: der Zinkspat oder edle Galmei, kohlensaurer Zink, $ZnCO_3$, mit 53 % Zink, das Kieselzinkerz, Kieselgalmei, kieselsaures Zink, $Zn_2SiO_4H_2O$, mit 53,8 % Zink und die Zinkblende, Schwefelzink, ZnS, mit 67 % Zink, die Rotzinkerze, Zinkoxyde, ZnO mit 80 % Zink. Diese Erze finden sich in Oberschlesien, in den Rheinlanden, Westfalen, Tirol, Kärnten, Belgien, Frankreich, England, Spanien, Nordamerika u. s. w., woselbst auch das Zink überall dargestellt wird. Diese Erze werden nach vorhergehender Anreicherung durch mechanische Prozesse, gebrannt oder geröstet (Blende), dann, mit Kohle gemengt, in Muffeln, Röhren oder Tiegeln geglüht. Hierbei wird das Zinkoxyd reduziert, indem die Kohle den Sauerstoff desselben an sich reisst, und

teils als Kohlenoxyd teils als Kohlensäure entweicht. $ZnO + C = CO + Zn$. Das reduzierte Zink destilliert bei 1200 bis 1300° C. Sein Dampf wird in Vorlagen kondensiert, wobei es sich als geschmolzene Masse ansammelt. Daneben bildet sich auch eine graue, pulverige Masse, ein Gemenge von Zinkoxyd mit fein verteiltem metallischen Zink, sogenannter Zinkstaub, welcher als energisches Reduktionsmittel und als Farbe dient. In neuerer Zeit wird das Zink auch elektrolytisch dargestellt. Das so erhaltene rohe Zink ist noch nicht rein. Es enthält hauptsählich noch Blei, Eisen, Schwefel und Arsen. Von dem ersteren wird es durch Umschmelzen befreit, vom Arsen durch fraktionierte Destillation, oder indem man in geschmolzenes Zink Chlormagnesiumstücke untertaucht, wobei sich unter Abscheidung von Magnesium Chlorarsen bildet, welches gasförmig entweicht. Entsprechend geringe Mengen Magnesium bleiben im Zink. $3 MgCl_2 + 2 As = 2 AsCl_3 + 3 Mg$.

Das Handelszink enthält ca. 1,5 % Blei, 0,028 % Eisen, 0,02 % Cadmium, Spuren von Kupfer, Silber, Arsen und Schwefel. Der Bleigehalt des Zinks vermindert dessen Festigkeit. Zink mit 1,5 % Blei kann nicht mehr gefalzt werden, dagegen wird das Walzen selbst bei 3 % Bleigehalt nicht gehindert. Kupfer und Zinn machen das Zink härter und brüchiger.

Das Zink kommt im Handel in Platten, Blech, Stangen oder in gekörntem Zustande (granuliertes Zink, durch Eingiessen von schmelzendem Zink in Wasser erhalten) in den Handel. Das Zink ist ein bei gewöhnlicher Temperatur sprödes Metall von bläulich weisser Farbe, krystallinischem Bruche, mit Metallglanz. Bei 100—150° C. wird es weich, so dass es sich ziehen und walzen lässt. Bei 200° C. wird es jedoch wieder so spröde, dass es sich pulvern lässt. Geschmolzen und erkaltet ist es so spröde, dass es sich in der Hand brechen lässt. In der Kälte besitzt es, unbearbeitet, keine Dehnbarkeit, wird jedoch dehnbar, wenn das krystallinische Gefüge durch Walzen zerstört ist. Das specifische Gewicht beträgt 6,915 (gewalzt 7—7,3); der Schmelzpunkt liegt bei 412° C.; bei ca. 1000° C. destilliert es. Zinkdampf besteht bei 1300° C. aus Einzelatomen. Das Zink ist so weich, dass es beim Feilen verschmiert; durch Walzen wird es härter. Über den Schmelzpunkt erhitzt, verdampft es; die Zinkdämpfe verbrennen an der Luft mit weissem Lichte zu Zinkoxyd (Zinkweiss, Zinkasche).

Beim Schmelzen des Zinks muss daher ein Überhitzen über den Schmelzpunkt vermieden werden, indem das gebildete Zinkoxyd, abgesehen von dem Verluste, sich dem Zink beimengt und dasselbe dickflüssig macht (sogenanntes verbranntes Zink). Giebt man auf geschmolzenes Zink Salmiak oder Holzkohlenpulver, so wird das Zink vor der Oxydation geschützt, indem sich Chlorzink bildet, wobei Wasserstoff und Ammoniak frei werden. Das Chlorzink bildet dann eine Schutzdecke für das Zink.

Beim Erwärmen dehnt sich das Zink am stärksten von allen Metallen aus (Coëfficient 0,00003 für 1° C.). Hierauf ist bei Herstellung der Zinkarbeiten, z. B. Zinkbedachungen, Rücksicht zu nehmen. Das Schwindmass beim Giessen des Zinks beträgt $^1/_{80}$; die absolute Festigkeit des Zinks ist gering. An

trockener Luft bleibt das Zink unverändert. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer Schichte von Suboxyd und Zinkhydroxyd, bezw. basischem Zinkkarbonat: $5ZnO.4CO_2.8H_2O$. Diese Oxydschichten schützen das Zink vor weiterer Oxydation. In luftfreiem Wasser bleibt Zink unverändert. Dagegen oxydiert es sich in luft- und kohlensäurehaltigem Wasser, ebenso im Regenwasser der Städte infolgedessen Gehalt an schwefliger Säure. In der Glühhitze zersetzt Zink das Wasser. Es löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien unter Wasserstoffentwicklung auf, auch in Ammoniak. Der aus reinem Zink entwickelte Wasserstoff ist rein, während aus Handelszink erhaltener Wasserstoff mehr oder weniger Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff enthält. Der aus reinem Zink entwickelte Wasserstoff darf ein mit Blei- oder Silbersalzlösung getränktes Papier nicht bräunen bezw. schwärzen. Beim Lösen in verdünnter Salpetersäure ist eine Wasserstoffentwicklung nicht bemerkbar, weil der entstehende Wasserstoff die Salpetersäure zu Ammoniak bezw. salpetersaurem Ammonium reduziert. Infolge der lösenden Wirkung der Alkalien und alkalischen Erden auf das Zink greift Kalkmörtel Zink an, weshalb eine Vereinigung von Zinkblech u. dgl. mit Kalkmörtel zu vermeiden ist. Je reiner das Zink, desto schwieriger löst es sicht in verdünnten Säuren oder Alkalien auf. Dagegen ist die Lösung eine rasche, wenn das Zink mit anderen Metallen in Berührung ist und so ein galvaniscches Element bildet. Reines Zink bleibt, mit verdünnter Säure übergossen, wirkungslos. Sofort tritt aber eine heftige Wasserstoffentwicklung auf, wenn einige Tropfen Platinchlorid- oder Kupferlösung zugegeben werden. Indem sich diese Metalle auf dem Zink niederschlagen, bilden sie damit ein galvanisches Element. Infolger dieser leichteren Lösung des Zinks sind auch Verbindungen von Zinkblech mit eisernen Nägeln zu vermeiden (Zinknägel). Das Zink löst sich auch in vielen Salzlösungen auf, z. B. in Kochsalzlösung, Salmiaklösung, weshalb diese Lösungen als Erregungsflüssigkeiten für galvanische Batterien dienen. Das Zink fällt viele Metalle aus ihren Lösungen. Es ist ein starkes Reduktionsmittel, besonders in fein verteilter Form als Zinkstaub. Der Zinkstaub ist infolge seiner feinen Verteilung von grosser Reaktionsfähigkeit. An feuchter Luft oxydiert er sich unter grosser Wärme-Entwicklung, so dass bei Gegenwart brennbarer Stoffe, z. B. Papier, Holz, Entzündungen vorkommzn. Zinkstaub, mit Schwefel gemischt, entflammt durch Schlag, unter Bildung von Schwefelzink. Kupfer, Blei, Cadmium, Zinn, Antimon, Arsen, Silber, Gold, Wismut, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Platin werden durch Zinkstaub aus ihren Lösungen gefällt. Andere Metalloxyde, z. B. Eisenoxydlösung, werden niedrigere Oxydationsstufen verwandelt.

Das Zink kann daher durch Eintauchen in geeignete Metallsalzlösungen mit einer dünnen, fest haftenden Schichte dieser Metalle überzogen werden. So verkupfert sich Zink leicht durch Eintauchen in eine

ammoniakalische Kupferlösung (3 Teile Kupfervitriol, 50 Teile Wasser, 3 Teile Salmiakgeist). Desgleichen kann Zink auf verschiedene Art gefärbt werden durch Niederschlagen von Metallen oder Metallverbindungen. So wird Zink schön und fest haftend schwarz gefärbt durch Eintauchen in eine Lösung von Kupfervitriol, chlorsaurem Kali und Wasser. Dickere Überzüge mit anderen Metallen erhält man mittels der galvanischen Bäder. Für galvanische Batterien wird Zink oberflächlich mit einer Quecksilberschicht versehen, damit es bei nicht geschlossenem Strome nicht so schnell von der verdünnten Schwefelsäure- oder Salzlösung angegriffen wird. Es geschieht das durch Einreiben des mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteten Zinks mit metallischem Quecksilber oder Eintauchen in eine saure Quecksilberchlorid-, -Nitrat- oder -Sulfatlösung, letztere mit Zusatz von Oxalsäure (Amalgamieren des Zinks).*) Zum Schutze vor Oxydation erhält Zink einen Anstrich von Ölfarbe oder Asphaltlack. Zu diesem Zwecke muss die Oberfläche des Zinks, um das Haften zu ermöglichen, rauh gemacht werden, was mit einer Lösung von Kupfervitriol oder verdünnter Salzsäure geschieht. Der beste Schutz des Zinks ist Verkupferung im galvanischen Bade. Das Zink findet eine ausgedehnte Anwendung für Bauzwecke als Bedachungsmaterial. Zinkblech lässt sich in angewärmtem Zustand leichter verarbeiten als in der Kälte (100—150° C.). Bei 200° C. wird es wieder spröder. An Zinkblech, welches für Bedachungen dient, sind folgende Anforderungen zu stellen: Die Bleche sollen mindestens 0,47 mm dick sein (ca. 5,18 Kilo auf 1 □ Meter); sie sollen keinen belangreichen Gehalt an Blei oder Kupfer besitzen, wodurch sie besonders spröde oder brüchig würden. Für die Bearbeitung, z. B. für Bedachungen, ist zu beobachten: 1) die Bleche müssen eine gewisse Freiheit in der Bewegung haben, da sich das Zink bei Temperaturwechsel stark ausdehnt bezw. zusammenzieht. Die Bleche dürfen nicht festliegen oder angelötet sein (Mörtel), sonst brechen sie. 2) Die Bleche dürfen nicht mit eisernen Nägeln befestigt werden. Abgesehen von den verhältnismässig geringen Veränderungen (schützende Oxydationsschichte) durch die Atmosphärilien kommen für die Veränderungen des Zinkbleches noch folgende Umstände in Betracht: 1) stark ammoniakhaltiges Regenwasser, ferner Wasser, welche Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlornatrium, Alkalien u. s. w. enthalten (z. B. Abwasser) greifen das Zink stark an (Mörtelsalze u. s. w.). Zwischen Mörtel und Zink soll Dachpappe gelegt werden. 2) Die Rauchgase (schweflige Säure) u. s. w. sind vom zerstörendem Einflusse. 3) In der Nähe des Zinkbleches (z. B. Zinkdach) befindliche Kupferteile wirken zerstörend, indem das Ammoniak des Regenwassers die basischen Kupferkarbonate (Patina) löst und fortführt; auf dem Zink schlägt sich dann Kupfer nieder; letzteres oxydiert sich, löst sich, schlägt sich wieder nieder, wobei das Zink in basisches Zinkarbonat übergeht. Dieser Prozess dauert fort. Zu Ölbehältern (die Öle verdicken), Ess- und Kochgeschirren eignet es sich nicht, dagegen sehr gut zu Dachbedeckungen, für Dachrinnen, Wasserleitungsröhren (kalkhaltiges Wasser greift Zink nicht an), für Badewannen, Bauornamente, zum Zinkguss) Beim Zinkguss benützt man elastische Gelatine oder auch Agar-Agarformen, dieselben werden mit Wachs ausgegossen, die Wachsform dann mit Thon umgeben, das Wachs ausgeschmolzen. Hierbei wird gegenwärtig vielfach Aluminium zugesetzt, welches die Farbe des Zinks und die Leichtflüssigkeit erhöht), zum Überziehen von Metallen, z. B. verzinktes Eisenblech, sogenanntes galvanisiertes Eisen, zur Darstellung von Wasserstoff, zum Fällen anderer

*) Blank gebeizt wird Zink in verdünnter Schwefelsäure (1:20), auch in einem kalten Gemische von 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 10 Teilen konzentrierter Salpetersäure. Matt gebeizt wird das Zink in einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Zink. Zum Reinigen von Zink, besonders von grösseren Gegenständen dient auch eine Lösung von weinsteinsaurem Kaliumammonium. Zum Ätzen von Zink bedient man sich verdünnter Salpetersäure oder Eisenchloridlösungen. Zu Zeichnungen auf Zink dienen Platinchloridlösungen (1:10), Kupfersalzlösungen u. s. w.

Metalle aus ihren Lösungen, z. B. Reduktion von Silber aus Silberrückständen, wie Chlorsilber u. a.; zur Herstellung von Farben, Zinkweiss, Lithopon, zur Herstellung von Zinksalzen. Eine grosse Anwendung findet das Zink in seinen Legierungen,*) z. B. mit dem Kupfer, Messing (s. bei Kupfer). Ferner wird es vielfach zur Herstellung galvanischer Elemente gebraucht, wobei, indem es sich in Säuren oder in Salzen löst, grosse Energiemengen frei werden, d. i. chemisch-potenzielle Energie in dynamo-elektrische Energie umgewandelt wird. In Verbindung mit elektro negativeren Metallen (Eisen, Blei u. s. w.) entsteht bei zutretender Feuchtigkeit eine galvanische Thätigkeit und dadurch eine Zerstörung des Zinkes (siehe auch bei Eisen). Das Zink eignet sich nicht zur Herstellung von Kochgeschirren. Die Zinkverbindungen sind gesundheitsschädlich. Zinkhaltige Farben dürfen zur Herstellung und Umhüllung von Nahrungs- und Genussmitteln nicht verwendet werden. Ausgenommen sind metallisches Zink, dessen Legierungen oder in Glasuren, Email oder Glasmassen eingebrannte Farben. Für Spielwaren sind hierbei die im Wasser unlöslichen Zinkverbindungen ausgenommen, für kosmetische Mittel ebenfalls Zinkoxyd und Schwefelzink. Zinkoxydhaltiger Kautschuk darf zur Herstellung von Mundstücken für Saugflaschen u. dgl. nicht verwendet werden (Reichsgesetz vom 5. Juli 1889).

Das Zink ist zweiwertig und bildet eine Reihe von Salzen.

Zinkoxyd, ZnO,
Zincum oxydatum,

kommt in der Natur, verunreinigt durch Eisenoxyd als Rotzinkerz vor, entsteht beim Verbrennen des Zinkdampfes an der Luft, beim Erhitzen von Zinkhydroxyd oder basisch kohlensaurem Zinkoxyd oder Zinknitrat. Es wird in grossen Mengen (Zinkweiss, Malerfarbe) hergestellt, indem man Zinkdämpfe mit einem Strome heisser atmosphärischer Luft zusammentreten lässt, in eigenen Kammern, in denen sich das gebildete Zinkoxyd ansammelt.

Als Malerfarbe ist es luft- und lichtbeständig und wird von Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt (Unterschied von Bleiweiss). Dagegen besitzt es eine geringere Deckkraft als die weissen Bleifarben. Das Zinkoxyd wird hauptsächlich als Wasser- und als Ölfarbe angewandt.

Beim längeren Stehen mit Wasser wird es körnig, ebenso ballt es sich beim Liegen an der Luft infolge Wasser- und Kohlensäureanziehung zusammen, wodurch es schwerer verteilbar in Wasser wird. Durch Ausglühen geht es wieder in reines Zinkoxyd über. Mit verdünntem Wasserglas angerieben, erhärtet die Mischung nach einiger Zeit und eignet sich gut zu Holzanstrichen. Zum Anstrich benützt man zweckmässig als Bindemittel eine Zinkchloridlösung von 40—50° Bé, wobei sich Zinkoxychlorid bildet. Wenn bei der Fabrikation des Zinkweisses Luftmangel eintritt, so dass die Zinkdämpfe nicht so viel Sauerstoff vorfinden, als zum Übergange in weisses Zinkoxyd notwendig ist, so fällt beim Abkühlen eine Mischung von weissem Zinkoxyd mit fein verteiltem metallischen Zink, sogenanntes Zinkgrau, nieder. Dieses wird besonders als

*) **Zink**, für Zinkguss, Zink mit bis zu 5 % Zinn, Aluminium u. s. w.
Legierung für Zapfenlager, Weissmetall, 5,6 Kupfer, 76,14 Zink, 17,47 Zinn.
„ „ „ „ 5 Kupfer, 85 Zink, 10 Antimon.
Zinknickel, 90 Zink, 10 Nickel, für Malerei und Zeugdruck als Pulver.

Anstrichfarbe für Eisenteile angewandt. Von diesem gilt das bei Zinkstaub (s. d.) Gesagte. Das Zinkoxyd ist ein weisses, lockeres, flockiges, geschmackloses, amorphes Pulver (Zinkblumen, Flores Zinci genannt), welches an der Luft Wasser und Kohlensäure begierig anzieht. Beim Glühen wird es gelb, beim Erkalten wieder weiss. Nach dem Glühen leuchtet es noch lange im Dunklen. In der Weissglut schmilzt es zu einem gelblichen Glase. Unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in verdünnten Säuren und Alkalien unter Bildung von Zinksalzen und Zinkaten. In letzteren spielt das Zinkoxyd die Rolle einer schwachen Säure, z. B. Natriumzinkat, ZnO_2Na_2. Mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, giebt es eine grüne Masse (sogenanntes Kobalt- oder Rinmannsgrün).

Das Zinkoxyd findet ausser als Farbe als Füllmittel für Kautschukwaren, zur Herstellung von plastischen Massen, Zahncementen (Verbindung mit Metaphosphorsäure), zu Schminken, Schönheitswässern u. s. w. eine ausgedehnte Anwendung.

Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$.

Aus Zinksalzen fällt Kali-Natronlauge oder Ammoniak gallertartiges Zinkhydroxyd, löslich im Überschusse der Fällungsmittel. Beim Glühen geht das Zinkhydroxyd in Zinkoxyd über.

Zinkkarbonat, $ZnCO_3$,
kohlensaures Zink.

kommt in der Natur als Galmei oder Zinkspat vor. Künstlich erhält man es durch Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalikarbonaten von, je nach den bei der Fällung herrschenden Bedingungen wechselnder Zusammensetzung. Je verdünnter die Lösung und je höher die Temperatur bei der Fällung ist, desto basischer sind die Niederschläge. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man einen schleimigen, schwer auswaschbaren, bei der Siedehitze einen dichten Niederschlag. Hierbei muss die Alkalikarbonatlösung im Überschuss vorhanden sein und die Zinklösung in die Karbonatlösung eingegossen werden, da sonst basische Zinksalze mit niederfallen.

Zinkchlorid, $ZnCl_2 = 136$,
Chlorzink, Zincum chloratum.

Das Zinkchlorid erhält man durch Lösen von Zink oder Zinkoxyd in Salzsäure. Hierbei lässt man das Zink oder Zinkoxyd im Überschuss, wodurch etwa vorhandenes Cadmium, Kupfer, Blei und Eisenoxyd gefällt werden. Beim Eintrocknen der Lösung verflüchtigt sich ein Teil der Salzsäure, wodurch basische Zinkchloride entstehen. Ein solches Produkt löst sich nicht mehr klar im Wasser. Um diese Zersetzung zu vermeiden, setzt man der trockenen Salzmasse Salzsäure zu und trocknet nochmal aus. Das reine Zinkchlorid ist ein weisses, geruchloses Pulver von saurer Reaktion, sehr hygroskopisch, welches bei 115° C. schmilzt, in Wasser und Alkohol leicht

löslich ist und beim Glühen basisches Zinkchlorid hinterlässt. Das Zinkchlorid bildet mit Salmiak ein Doppelsalz, $ZnCl_2 + 2NH_4Cl$, welches Metalloxyde löst, weshalb dasselbe als Lötsalz beim Löten und seine Lösung als sogenanntes säurefreies Lötwasser in der Metalltechnik angewandt wird. Da das Zinkchlorid auf Lakmuspapier sauer reagiert, so kann auf die Anwesenheit freier Salzsäure nur mit Kongopapier (Blaufärbung bei Anwesenheit freier Säure) geprüft werden.

Das Chlorzink findet viele technische Verwendungen, als Konservierungsmittel für Holz, anatomische Präparate, mit Zinkoxyd zur Herstellung von Anstrichen und plastischen Massen, Elfenbeinmassen, künstlichen Steinmassen, in der Metalltechnik als Bedeckungsmittel beim Schmelzen von Zink, als Lötmittel, zur Desinfektion, zum Beizen von Messing, zum Reinigen von Ölen (Rüböl) u. s. w.

Zinkcyanid,

Cyanzink, $Zn(CN)_2$, Zincum cyanatum.

Setzt man zu Zinksulfatlösung eine Lösung von reinem Cyankalium, oder fällt man essigsaures Zink mit Blausäure, so erhält man einen weissen Niederschlag von Zinkcyanid, $Zn(CN)_2$. Bildet ein weisses, farb- und geruchloses Pulver, wird beim Glühen zersetzt, ebenso durch Erwärmen mit Säuren. In Cyankaliumlösung löst es sich zu einer Doppelverbindung: $Zn(CN)_2.2CNK$ (Kaliumzinkcyanid). Diese Lösung findet Anwendung in Verbindung mit Kaliumkupfercyanid zur Herstellung eines galvanischen Messingüberzuges.

Zinksulfat,

schwefelsaures Zink, Zincum sulfuricum, $ZnSO_4 + 7H_2O = 287$.

Das rohe Zinksulfat wird durch Rösten der Zinkblende und Lösen des entstandenen Zinksulfates in Wasser und Krystallisieren hergestellt. $ZnS + 4O = ZnSO_4$. Das reine Salz wird durch Lösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure mit Zink im Überschusse (s. bei Chlorzink) hergestellt. Farblose rhombische Prismen, welche an der Luft verwittern, in 0,6 Teilen Wasser löslich sind. Bei 100° C. entweichen 6 Moleküle Wasser, während das letzte Molekül Wasser erst bei 200° C. unter teilweiser Zersetzung des Salzes sich entfernen lässt. Beim Glühen zersetzt sich das Zinksulfat vollständig in Zinkoxyd, Schwefeldioxyd und Sauertoff. $2ZnSO_4 = 2ZnO + 2SO_2 + O_2$. Die Lösung des Zinksulfates hat eine saure Reaktion (Unterschied von dem neutral reagierenden Magnesiumsulfat, mit welchem das Zinksulfat dem Aussehen nach, wegen der gleichen Krystallform u. s. w., leicht zu verwechseln ist. Mit Alkalisulfaten bildet das Zinksulfat Doppelsalze, in denen das Alkalisulfat die Stelle von einem Molekül Wasser einnimmt.

Das Zinksulfat findet Anwendung im Kattundruck, zur Firnisbereitung, seiner antiseptischen Eigenschaften wegen zur Imprägnierung von Holz, Häuten, Leim (flüssiger Leim) u. s. w.

Zinkhypochlorit, $Zn(ClO)_2$.

Dieses Salz ist nur in Lösung bekannt, hergestellt durch Zersetzen einer Chlorkalklösung mit schwefelsaurem Zink. Es ist im Handel als Varentrappisches Bleichsalz.

Zinksulfid,

Schwefelzink, Zincum sulphuratum, ZnS,

kommt in der Natur als Zinkblende vor, welche ein Ausgangsmaterial der Zinkverbindungen ist. Künstlich erhält man es durch Fällen einer Zinksalzlösung mit Schwefelammonium oder einer Lösung von essigsaurem Zink mit Schwefelwasserstoff Zinkstaub, mit Schwefel gemischt, verbindet sich beim Erwärmen oder durch Schlag unter Explosion zu Zinksulfid. Das Zinksulfid ist löslich in verdünnten Säuren mit Ausnahme der Essigsäure. Das Zinksulfid findet Anwendung für sich allein als beständige Malerfarbe, desgleichen auch in Mischung mit Baryumsulfat (s. d.), als Lithopon und als sogenanntes Münchener Weiss (Gemisch von Schwefelzink mit Kreide)

Zinksilikat,

kieselsaures Zink,

findet sich in der Natur als Kieselgalmei oder Kieselzinkerz, $Zn_2SiO_4 + H_2O$. Gebrannt und fein gemahlen findet dieses Zinkerz, abgesehen von seiner Verwendung zur Zinkherstellung als Farbe, besonders mit Wasserglas, vielfache Anwendung (Zinksilikatanstrich, Steinzinkoxyd).

Zinkchromat,

chromsaures Zink, $ZnCrO_4$.

Das Zink bildet mit der Chromsäure verschiedene Verbindungen, welche hauptsächlich als Malerfarbe Anwendung finden (Zinkgelb, gelbes Ultramarin).

Als Malerfarbe findet weniger das neutrale Chromat, $ZnCrO_4$, erhalten durch Fällen einer Zinksalzlösung mit Kaliumchromatlösung, und das basische Chromat, $ZnCrO_4 3ZnO$, als das sogenannte saure Zinkchromat, ein Doppelsalz von neutralem Zinkchromat und Kaliumbichromat, $ZnCrO_4 K_2Cr_2O_7$, mit wechselnden Mengen (bis zu 50 %) Zinkoxyd, Anwendung. Die Deckkraft dieser Zinkgelbe ist geringer als die der Chromgelbe. Es dient besonders zu Mischungen mit Pariserblau (Zinkgrün); als gelbes Ultramarin, ist im Handel eine Verbindung von basisch chromsaurem Zink mit chromsaurem Kalk.

Die Zinkverbindungen, mit wasserfreier Soda gemischt, geben auf der Kohle in der Reduktionsflamme einen in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weissen, unvertreibbaren Beschlag und ein glänzendes, duktiles Metallkorn. Die Zinksalze sind farblos, wasserlöslich, von unangenehm metallischem Geschmacke, brechenerregend und giftig. Alkalien fällen Zinkhydroxyd, löslich im Überschusse der Fällungsmittel. Schwefelwasserstoff fällt Zinksalzlösungen in neutraler, alkalischer und essigsaurer Lösung, Schwefelammonium fällt alle Zinksalzlösungen. Mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht, geben Zinkverbindungen eine grüne Masse, Rinmannsgrün.

Cadmium.

Atomgewicht: Cd = 112.

Das Cadmium, welches 1817 von Strohmeyer entdeckt wurde, ist ein beständiger Begleiter des Zinks in seinen Erzen,

besonders im schlesischen Galmei. Ausserdem findet es sich in dem seltenen Mineral Greenokit (Schwefelcadmium, CdS). Da das Cadmium flüchtiger ist als das Zink, so findet es sich bei der Verarbeitung der Zinkerze auf Zink in den zuerst übergehenden Dämpfen, die sich in den Vorlagen verdichten (brauner Zinkrauch). Da das Cadmiumoxyd leichter als das Zinkoxyd durch Kohle reduziert wird, so geht es bei der Destillation zuerst über. Durch mehrmalige Wiederholung dieser fraktionierten Destillation wird es rein erhalten; ein weisses, zähes, weiches, geschmeidiges Metall vom specifischen Gewichte 8,54, einem Schmelzpunkt von 320° C. An der Luft verändert sich das Cadmium nicht. Beim Erhitzen bildet es einen braunen Rauch von Cadmiumoxyd. Es löst sich schwierig in verdünnter Salz- und Schwefelsäure, leicht in Salpetersäure. Von besonderer Wichtigkeit ist das Cadmium durch seine leicht schmelzbaren Legierungen, ausserdem das Schwefelcadmium als Malerfarbe. Die Cadmiumlegierungen haben einen niederen Schmelzpunkt; derselbe liegt bei manchen unter dem Siedepunkte des Wassers, z. B. 3 Teile Cadmium, 4 Teile Zinn, 15 Teile Wismut, 8 Teile Blei, Schmelzpunkt: 70° C. 10 Teile Cadmium, 3 Teile Zinn, 8 Teile Blei, 8 Teile Wismut, Schmelzpunkt: 75° C.; die Wood'sche Legierung aus 4 Teilen Blei, 2 Teilen Zinn, 5 bis 8 Teilen Wismut, 1—2 Teilen Cadmium, besitzt einen Schmelzpunkt von 72° C. Das Clichiermetall besteht aus 50 Teilen Blei, 36 Teilen Zinn, 22½ Teilen Cadmium. Das Cadmium vereinigt sich leicht mit Quecksilber (Cadmiumamalgam).

Es findet Anwendung zu Zahnplomben, z. B. 26 Teile Cadmium, 75 Teile Queckilber. Dieses Amalgam lässt sich beim gelinden Erwärmen wie Wachs kneten.

Cadmiumchlorid,

Chlorcadmium, $CdCl_2 + 2H_2O$, das

Cadmiumbromid,

Bromcadmium, $CdBr_2 + 2H_2O$, und das

Cadmiumjodid,

Jodcadmium, CdJ_2,

bilden farblose Salze, welche erhalten werden durch Lösen des Cadmiumhydroxydes in den betreffenden Säuren oder durch Einwirkung der Salzbildner direkt auf das Metall bei Gegenwart von Wasser. Diese in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salze finden vielfache Anwendung, in der Photographie zur Herstellung von Jodcollodium u. s. w. Das

Cadmiumsulfat, $3CdSO_4 + 8H_2O$,

wird hergestellt durch Lösen des Cadmiums in Schwefelsäure unter Beigabe von Salpetersäure und Krystallisieren. Es dient als Ausgangspunkt zur Herstellung anderer Cadmiumverbindungen in der Medizin, ähnlich wie das Zinksulfat. Das

Cadmiumoxyd, CdO,

ist ein braunes Pulver, erhalten durch Verbrennen des Cadmiums oder durch Glühen von Cadmiumhydroxyd.

Cadmiumhydroxyd, $Cd(OH)_2$,

erhalten durch Fällen von Cadmiumsalzlösungen mit Kalioder Natronlauge, unlöslich im Überschusse dieser Fällungsmittel, leicht löslich in Ammoniak. Cadmiumhydroxyd bildet, je nachdem dasselbe heiss oder kalt gefällt wird, verschiedene Modifikationen, welche den Modifikationen des Cadmiumsulfides (s. d.) entsprechen.

Cadmiumsulfid,

Schwefelcadmium, CdS, Cadmiumgelb.

Das Cadmiumsulfid wird erhalten durch Fällen von Cadmiumsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff und bildet je nach den bei seiner Fällung herrschenden Bedingungen verschiedene Modifikationen von verschiedener Farbe, Citronengelb, Pomeranzengelb bis Mennigrot. Diese Modifikationen haben alle die gleiche Zusammensetzung; die Verschiedenheit der Farbe rührt von der verschiedenen Anordnung der kleinsten Teilchen her, je nachdem diese dichter (rote Modifikationen) oder weniger dicht (gelbe Modifikationen) gelagert sind.

Die gelbe, α-Modifikation des Cadmiumsulfides, wird erhalten, wenn man in eine 3—5prozentige neutrale Cadmiumchloridlösung einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff einleitet, bis etwa die Hälfte des vorhandenen Cadmiums ausfällt. Die rote, β-Modifikation des Cadmiumsulfides, erhält man durch Einleiten eines raschen Schwefelwasserstoffstromes in eine auf ca. 80° C. erwärmte Lösung aus 1 g Cadmiumchlorid, 200 g Wasser, 8 g Salzsäure von 1,124 specifischem Gewichte. Man erhält zuerst eine pomeranzengelbe Ausscheidung, dann einen mennigroten Niederschlag der β-Modifikation des Cadmiumsulfides. Gelbes Cadmiumsulfid, specifisches Gewicht von 3,9—4,14, rotes Cadmiumsulfid 4,49—4,5. Das Schwefelcadmium in seinen verschiedenen Nuancen, von denen die Orangemodifikationen Mischungen von α- und β-Modifikationen sind, ist eine der beständigsten Malerfarben, sofern sie rein und frei von freiem Schwefel ist. Die Handelscadmiumfarben enthalten mehr oder weniger grosse Mengen von Zinkoxyd, Cadmiumoxalat, Cadmiumhydroxyd u. s. w. Ausser den genannten Modifikationen existieren noch weitere, so eine kolloïdale lösliche Modifikation und eine amorphe Modifikation von braunroter Farbe.

Cadmiumchromat,

chromsaures Cadmium, $CdCrO_4$.

Das chromsaure Cadmium, welches man erhält durch Fällen einer Cadmiumsalzlösung mittels chromsauren Salzes, stellt ein helles, citronengelbes Pulver dar, welches als Malerfarbe Anwendung findet.

Die Cadmiumverbindungen, mit wasserfreier Soda gemischt, geben auf der Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, einen rötlich-braunen, bunt angelaufenen Beschlag und ein glänzendes, duktiles Metallkorn. Die Cadmiumverbindungen sind meist farblos und giftig. Aus saurer Lösung fällt Schwefelwasserstoff je nach den obwaltenden Bedingungen gelbes,

oranges bis mennigrotes Cadmiumsulfid, unlöslich in Ammonium und Schwefelammonium (Unterschied von Arsen), unlöslich in Cyankalium (Unterschied von Kupfer). Zink fällt aus Cadmiumlösungen metallisches Cadmium.

Cadmiumhaltige Farben dürfen zur Herstellung und Umhüllung von Nahrungs- und Genussmitteln und zu kosmetischen Mitteln nicht verwendet werden. Ausgenommen sind das Schwefelcadmium in der Gummimasse und in Glasuren eingebrannte Cadmiumfarben.

Quecksilber.

Hydrargyrum, Mercurius.*)

Atomgewicht: Hg = 200.

Dieses, bereits den Alten bekannte Metall findet sich gediegen in geringer Menge in Form kleiner Tröpfchen in Gesteine eingesprengt, in ziemlich grosser Menge aber als Zinnober**) (rotes Schwefelquecksilber, HgS, mit 86,2 % Quecksilber) und in den Fahlerzen. Die Hauptfundorte der Quecksilbererze sind: Almaden in Spanien, Valata, Toskana, Rheinpfalz, Amerika, China, Japan, Böhmen, Tirol u. a. Die Gewinnung des Quecksilbers ist eine einfache, und dient hierzu fast ausschliesslich der Zinnober. Derselbe wurde früher meist mit Eisen oder Kalk in geschlossenen Retorten erhitzt und der Quecksilberdampf kondensiert. HgS + Fe = FeS + Hg. Jetzt wird der Zinnober in Flammenöfen geröstet, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt, das Quecksilber in Dampfform entweicht und in einem System von thönernen Röhren verdichtet wird. Es geschieht dies entweder in kontinuierlichen oder unterbrochenen Schachtöfen. Das kondensierte Quecksilber wird durch Leder- oder Leinwandbeutel gepresst zur Reinigung von mechanischen Beimengungen und dann in eisernen Flaschen oder Lederbeuteln in den Handel gebracht. Das käufliche Quecksilber enthält 1—2 % fremde Metalle, und zwar Wismut, Blei, Kupfer, Antimon, Zinn, Silber, abgesehen von mechanischen Unreinigkeiten. Von letzteren wird es durch Filtrieren gereinigt, Hydrargyrum depuratum, von ersteren entwederdurch Destillation oder Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder verdünntem Eisenchlorid, wodurch die fremden Metalle gelöst werden (auf 1000 Teile Quecksilber 100 Teile Wasser, 200 Teile Eisenchlorid-

*) Den Namen Mercurius erhielt das Quecksilber von den Alten mit Hinblick auf den Gott Merkur infolge seiner Beweglichkeit. Die alten Astrologen hatten den Glauben, dass die ihnen bekannten Metalle (Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Zinn, Blei und Eisen) durch die schaffende Kraft der sieben Planeten auf unserer Erde erzeugt werden, daher die Bezeichnungen: für Gold Sol (Sonne), Silber Luna (Mond), Quecksilber Mercur, Kupfer Venus, Eisen Mars u. s. w.

**) Nach einer Schätzung ist ungefähr dreimal so viel Quecksilber als Silber auf der uns zugänglichen Erdoberfläche vorhanden.

lösung vom spec. Gew. 1,28). Die fremden Metalle werden durch das Eisenchlorid in Chloride verwandelt, während dasselbe in Eisenchlorür übergeht. Dabei verwandelt sich das Quecksilber in ein feines, graues Pulver, welchem etwas Quecksilberchlorür beigemengt ist. Zur Reduktion des letzteren wird etwas Zinnchlorür hinzugefügt, das Quecksilber mit Wasser gewaschen, getrocknet und filtriert. Verlust hierbei 3–4 % Quecksilber.

Das Quecksilber ist das einzige schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall; es ist von weisser, glänzender Farbe, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, vom specifischen Gewichte 13,57 bei 15° C. Dasselbe erstarrt bei —40° C. und krystallisiert in Oktaëdern. Bei 360° C. siedet es. Seine Dämpfe sind äusserst giftig. Das Quecksilber darf wegen seiner Flüchtigkeit nicht in offenen Gefässen in bewohnten Räumen stehen. Man hüte sich, Quecksilber zu verschütten, da dasselbe in tausend kleine Kügelchen sich verwandelt und nicht mehr aufgesammelt werden kann und den Raum dann stetig mit Quecksilberdämpfen erfüllt (Quecksilbervergiftungen). Reines Quecksilber muss beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein, eine spiegelblanke Oberfläche besitzen und darf nicht an Glas haften. Unreines Quecksilber hat ein Metallhäutchen und haftet am Glase, bildet einen Schweif. Durch anhaltendes Schütteln mit Wasser, Reiben mit Fett und Ölen lässt sich das Quecksilber in ein graues Pulver verwandeln (sogenanntes Töten des Quecksilbers). Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Quecksilber an der Luft unveränderlich. Bei höherer Temperatur an der Luft erhitzt (bei 357° C.), verwandelt es sich in rotes Quecksilberoxyd, höher erhitzt zerfällt letzteres wieder in Quecksilber und Sauerstoff (s. bei Sauerstoff). Diese Eigenschaft des Zerfalles der Oxyde bei höherer Temperatur in Metall und Sauerstoff teilt das Quecksilber mit den edlen Metallen und wird daher zu diesen gerechnet. Von Salzsäuren wird Quecksilber nicht angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd. Verdünnte Salpetersäure löst es in der Kälte zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, $HgNO_3$, in der Wärme zu salpetersaurem Quecksilberoxyd, $Hg(NO_3)_2$. 25prozentige Salpetersäure bildet das Oxydulsalz, 50—70prozentige Säure das Oxydsalz. Königswasser löst das Quecksilber leicht zu Quecksilberchlorid. Mit Chlor verbindet das Quecksilber sich direkt, mit Schwefel zusammengerieben, bildet sich schwarzes Schwefelquecksilber, HgS. Von Kochsalzlösung wird Quecksilber bei Gegenwart von Luft langsam in Quecksilberchlorid übergeführt. Das Quecksilber verbindet sich direkt mit den meisten Metallen (Eisen, Kobalt und Nickel ausgenommen) zu Amalgamen, aus welchen beim Erhitzen das Quecksilber wieder ausgeschieden werden kann. Von den Amalgamen wird in der Technik ausgedehnte Anwendung gemacht. So dient das Zinnamalgam zur Belegung von Spiegeln, das Gold- und Silberamalgam zur Feuervergoldung und Feuerversilberung. Infolge der Leichtigkeit, mit welcher sich Quecksilber mit den Metallen verbindet, muss man sich hüten, Me-

talle, z. B. goldene Ringe, Platintiegel, Bleiröhren u. s. w. mit Quecksilber in Berührung zu bringen. Auf der gleichen Eigenschaft beruht eine leichte Erkennung des Quecksilbers. Befindet sich z. B. in einem Raume Quecksilber, so wird eine in demselben aufgehängte Goldmünze nach kurzer Zeit mit Quecksilber überzogen (amalgamiert). Das Quecksilber dehnt sich beim Erwärmen sehr gleichmässig aus, daher seine Verwendung zu Thermometern. Alle Quecksilberverbindungen werden in der Hitze zersetzt und verflüchtigt. An den kälteren Teilen des Apparates setzt sich das Quecksilber als grauer Beschlag fest. Quecksilbersalze sind giftig mit Ausnahme des unlöslichen Zinnobers. Aus Quecksilbersalzlösungen wird Quecksilber durch Kupfer, Zink, Schwefeldioxyd, phosphorige Säure, Zinkchlorür, Eisenvitriol, Phosphor und Kohle metallisch gefällt.

Anwendung findet das Quecksilber hauptsächlich zur Füllung von Thermometern, Barometern, Aräometern, zur Spiegelfabrikation, zur Amalgamation der Zinkcylinder für die galvanischen Elemente, zur Feuervergoldung und Feuerversilberung, als Sperrflüssigkeit bei der Auffangung von Gasen, zur Herstellung von Quecksilberpräparaten, künstlichem Zinnober, bei der Silber- und Goldgewinnung durch Amalgamation, in der Medizin u. s. w.

Amalgame.*)

Natriumamalgam mit 10 % Natrium.

300 g Quecksilber werden in einem eisernen Tiegel mit Deckel unter dem Abzuge erhitzt, dann 30 g Natrium in kleinen Stückchen allmählich eingetragen. Es findet Vereinigung unter Feuererscheinung statt. Zuletzt wird die Hitze verstärkt, mit einem Eisenstabe gemischt, die Mischung auf eine Eisenplatte ausgegossen, woselbst das Amalgam in weissen Stücken erstarrt. Anwendung bei der Feuervergoldung, in der Chemie als Reduktionsmittel.

Zinnamalgam.

4 Teile Quecksilber werden erwärmt, mit einem Teile Zinnfeilspänen oder Zinnfolie gemischt. Durch Pressen in Lederbeuteln wird das überschüssige Quecksilber entfernt. Anwendung in der Spiegelfabrikation.

Kupferamalgam mit 66 % Quecksilber und andere Amalgame.

Frisch gefälltes Kupfer wird mit Quecksilber verrieben. Anwendung als Zahnplombe. **Amalgam für Elektrisiermaschinen** besteht aus 280 Teilen Quecksilber, 140 Teilen Zinn und 140 Teilen Zink. Das sogenannte **Münzenpulver** besteht aus 5 Teilen Zinn, 6 Teilen Quecksilber, 8 Teilen Kreide. Durch Reiben auf Messing wird ein silberähnlicher Überzug bezw. Quecksilberüberzug erzeugt. Die Leichtigkeit, mit welcher derartige Mischungen und Quecksilberlösungen anderer Metalle mit einem silberähnlichen Überzuge versehen, wird vielfach benützt, um solche Mischungen als sogenannte Versilberungen in den Handel zu bringen. **Gold- und Silberamalgam**, welche durch Erhitzen von 10 Teilen Quecksilber mit 1 Teil Gold- resp. Silberpulver erhalten werden, findet Anwendung in der Feuervergoldung und Feuerversilberung. Ausserdem

*) **Amalgam** für Spiegel, 70 % Zinn, 30 % Quecksilber.
„ „ gekrümmte Spiegel, 1 Teil Zinn, 1 Teil Blei, 1 Teil Wismut, 9 Teile Quecksilber.
„ „ Glaskugeln, 80 % Quecksilber, 20 % Wismut.
„ „ Metallkitt, 70 % Quecksilber, 30 % Kupfer.

dienen verschiedene **Amalgame** mit **Cadmium**, **Zinn**, **Wismut** als Zahnplombe.

Das Quecksilber bildet 2 Reihen von Verbindungen, nämlich die Oxydul- (Mercurosalze) und die Oxydverbindungen (Mercurisalze). In den ersteren ist das Quecksilber einwertig, in den letzteren zweiwertig.

Quecksilberchlorür,

Mercurochlorid, Chlorquecksilber (einfach), Kalomel, Hydrargyrum chloratum (mite).

Das Quecksilberchlorür wird erhalten durch Sublimation ienes Gemenges von Quecksilberchlorid mit Quecksilber oder von Quecksilbersulfat mit Kochsalz und Quecksilber, Hydrargyrum chloratum sublimatum, $HgCl_2 + Hg = 2HgCl$, oder auch durch Fällen einer Quecksilberoxydulsalzlösung, z. B. Mercuronitrat, mit Salzsäure oder Chlornatriumlösung (Hydrargyrum chloratum via humida paratum), $HgNO_3 + HCl = HgCl + HNO_3$. Ausserdem kann das Quecksilberchlorür auch erhalten werden durch Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit Reduktionsmitteln, z. B. phosphoriger Säure u. s. w. Je nach der Herstellungsart ist die Struktur des Quecksilberchlorürs eine verschiedene. So bildet das sublimierte Quecksilberchlorür krystallinische Stücke, welche beim Ritzen mit dem Nagel einen gelben Strich und beim Reiben ein gelbliches Pulver geben. Unter dem Mikroskope lassen sich grössere und kleinere Krystallbruchstücke erkennen. Das auf nassem Wege dargestellte Quecksilberchlorür stellt unter dem Mikroskope äusserst kleine Kryställchen dar. Lässt man Kalomeldämpfe einerseits und Wasserdampf andererseits in einem Gefässe zusammentreten, so schägt sich der Kalomel in Form eines sehr feinen Pulvers nieder, welches, unter dem Mikroskope betrachtet, aus kleinen durchscheinenden prismatischen Krystallen besteht, Hydrargum chloratum vapore paratum. Die Struktur des Quecksilberchlorürs ist von Einfluss auf dessen medizinische Wirkung. So hat z. B. das auf nassem Wege dargestellte Quecksilberchlorür infolge seiner feinsten Verteilung die stärkste Wirkung. Das Quecksilberchlorür ist in Wasser, Alkohol, in verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, beim Kochen mit den genannten Flüssigkeiten wird es allmählich in Quecksilber und Quecksilberchlorid zersetzt. Die gleiche Einwirkung geht vor sich durch die Einwirkung des Lichtes, desgleichen beim langen Aufbewahren von mit Quecksilberchlorür bereiteten Pulvermischungen, $2HgCl = Hg + HgCl_2$. Von starken Säuren wird es schnell unter Bildung von Quecksilberoxydsalzen und Quecksilber zersetzt. Das Quecksilberchlorür ist beim Erhitzen vollständig flüchtig, mit Alkalien färbt es sich schwarz, mit Kalilauge unter Bildung von Quecksilberoxydul (Hg_2O), mit Ammoniak unter Bildung der Verbindung Hg_2ClNH_2. Das Quecksilberchlorür ist im reinen Zustande, d. h., wenn nicht quecksilberchloridhaltig,

nicht giftig. Es findet hauptsächlich Anwendung in der Medizin, in kleineren Dosen als Desinfektionsmittel, in grösseren als Abführmittel, auch in der Augenheilkunde, in der Feuerwerkerei, das auf nassem Wege bereitete Präparat auch in der Kosmetik zu Schminken, Schönheitswässern u. dgl.

Quecksilberjodür,

Mercurojodid, Jodquecksilber (einfach, gelbes), Hydrargyrum jodatum (flavum), HgJ,

erhält man durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod in äquivalenten Mengen in Form eines grünlich-gelben Pulvers, unlöslich in Wasser und Weingeist, desgleichen durch Fällen einer Quecksilberoxydulsalzlösung mit Jodkalium. Wie das Quecksilberchlorür geht auch diese Verbindung leicht schon unter Lichteinfluss in Quecksilberjodid über. Das Quecksilberjodür ist wenig giftig, während das Quecksilberjodid sehr stark giftig ist. Letzteres kann durch seine Löslichkeit in Weingeist von ersterem getrennt werden.

Quecksilberoxydul,

Mercuro-Oxyd, Hydrargyrum oxydulatum, Hg_2O,

ein schwarzes Pulver, erhalten durch Fällen einer Quecksilberoxydulsalzlösung, Kali- oder Natronlauge. Beim Einflusse von Licht und Wärme zerfällt es leicht in Quecksilber und Quecksilberoxyd.

Mercuronitrat,

salpetersaures Quecksilberoxydul, Hydrargyrum nitricum oxydulatum, $HgNO_3 + H_2O$,

wird erhalten durch Einwirkung von kalter, verdünnter Salpetersäure (1,185 spec. Gew.) auf überschüssiges Quecksilber. Das Mercuronitrat scheidet sich in grossen, monoklinen Tafeln aus. In wenig Wasser löst es sich unverändert, desgleichen in mit Salpetersäure versetztem Wasser; mehr Wasser zersetzt dasselbe in basisch salpetersaures Quecksilberoxydul, welches sich als gelbes Pulver abscheidet. Hg_2OHNO_3. Es dient in der Technik zum Verquicken von Zink und anderen Metallen behufs Vorbereitung zu galvanischen Metallüberzügen, daher auch der Name Amalgamiersalz. Eine Lösung von 10 g Quecksilber in 25 Teilen Salpetersäure, 1,185 und 25 Teilen Wasser dient als Reagens auf Eiweisskörper (Millons Reagens).

Mercurosulfat,

schwefelsaures Quecksilberoxydul, Hydrargyrum sulphuricum oxydulatum, Hg_2SO_4,

erhält man in Form eines weissen, unlöslichen Pulvers durch Fällen einer Quecksilberoxydulsalzlösung mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salz.

Mercurosulfid,

Schwefelquecksilber (einfach), Quecksilbersulfür, Hg_2S.

Man erhält es als schwarzes Pulver durch Fällen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kaliumhydrosulfid. Es ist leicht zersetzlich in Quecksilber, Quecksilbersulfid.

Quecksilberchlorid,

Mercurichlorid, Hydrargyrum bichloratum (corrosivum), Sublimat, $HgCl_2$,

entsteht beim Auflösen von Quecksilber in Königswasser und wird im grossen hergestellt durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Chlornatrium in gläsernen Retorten. $HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2$. Das leicht flüchtige Quecksilberchlorid kondensiert sich an den kälteren Teilen des Sublimationsgefässes, während das nicht flüchtige Natriumsulfat im Rückstande bleibt. Das Quecksilberchlorid bildet weisse, durchscheinende Stücke, bezw. ein weisses krystallinisches Pulver ohne Geruch, mit scharfem Metallgeschmack, löslich in 16 Teilen kalten, 3 Teilen heissen Wassers, in 3 Teilen Alkohol und 4 Teilen Äther. Die wässerige Lösung reagiert sauer auf Lakmuspapier und wird am Lichte allmählich zersetzt. $2HgCl + H_2O = 2HgCl + 2HCl + O$. Mit Alkalichloriden bildet das Quecksilberchlorid leicht lösliche Doppelsalze von neutraler Reaktion. Diese dienen zur Herstellung der in der Medizin gebräuchlichen Sublimatpastillen (1 g Sublimat, 1 g Chlornatrium, mit Eosin gefärbt). Das Quecksilberchlorid ist beim Erhitzen vollständig flüchtig; ebenso ist es mit Wasserdämpfen flüchtig, was beim Erhitzen seiner Lösung zu beachten ist. Das Quecksilberchlorid ist das stärkste Antiseptikum (1:1000) und tötet z. B. noch in einer Verdünnung von 1:20000 Milzbrandbazillen.

Ausser in der Medizin findet es in der Technik zum Konservieren und Ausstopfen von Tieren, zum Amalgamieren von Metallen (eine saure Sublimatlösung dient als Amalgamationsflüssigkeit) vielfach Anwendung.

Mercuriammoniumchlorid,

Quecksilberchloridamid, Hydrargyrum amidato-bichloratum, Hydrargyrum praecipitatum album, weisser Präcipitat, $HgClNH_2$.

Beim Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak erhält man einen weissen Niederschlag obiger Zusammensetzung, $HgCl_2 + 2NH_3 = HgClNH_2 + NH_4Cl$. Es findet medizinische Anwendung, besonders in der Augenheilkunde.

Mercurijodid,

Quecksilberjodid (rotes), Hydrargyrum bijodatum (rubrum), HgJ_2,

bildet sich beim Fällen von Quecksilberchloridlösung mit Jodkaliumlösung in äquivalenten Mengen; es bildet ein scharlachrotes, sehr giftiges, in Wasser unlösliches, in Weingeist und Jodkalium leicht lösliches Pulver. Anwendung in der Medizin. Die Löslichkeit in Jodkalium beruht auf der

Bildung eines Doppelsalzes, $HgJ_2 + KJ$. Das Quecksilberjodid kommt in 2 Modifikationen vor; beim Erhitzen auf 150 C. schmilzt es und wird gelb.*) Diese Modifikation verwandelt sich allmählich, schneller bei der Berührung mit einem spitzigen Gegenstande, in die rote Modifikation zurück. Das Quecksilberjodid ist ein Hauptbestandteil des Nessler'schen Reagens (empfindlichstes Reagens auf Ammoniak). Dasselbe wird dargestellt, indem man 13 g Quecksilberchlorid in 800 g heissen Wassers löst, dazu 35 g Jodkalium, in Wasser gelöst, giebt, dann zur Flüssigkeit 160 g Ätzkali setzt und mit Wasser zu einem Liter auffüllt. Diese Lösung giebt bei Gegenwart auch von Spuren von Ammoniak eine gelbe bis braune Färbung, bezw. Niederschlag, indem sich Oxydimercuriammoniumjodid bildet, $HgJNH_2HgO$.

Quecksilbercyanid,

Cyanquecksilber, Hydrargyrum cyanatum, Mercuricyanid, $Hg(CN)_2$.

Durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in Blausäure oder Cyankalium erhält man das Quecksilbercyanid. Einfacher durch Kochen von Berlinerblau (8 Teile) und Quecksilberoxyd (1 Teil) mit Wasser bis zur Entfärbung. Dasselbe bildet weisse Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber und Cyan bezw. Paracyan, $(CN)_2$. Durch Ammoniak, Kalilauge wird Quecksilbercyanid nicht gefällt. Verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure zersetzen es nicht, nur die Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelwasserstoff zersetzen es unter Abscheidung von Blausäure. Die alkalische Lösung des Quecksilbercyanides wird beim Erwärmen mit Traubenzucker zu metallischem Quecksilber reduziert. (Reagens auf Traubenzucker.) Eine Lösung von Quecksilbercyanid dient in der Metalltechnik zum Verquicken. ($10 Hg(CN)_2$, $10 CNK$ 1 Liter Wasser.)

Quecksilberrhodanid,

Rhodanquecksilber, Hydrargyrum rhodanatum, Mercurirhodanid, $(CNS)_2Hg$.

Erhalten durch Fällen von Quecksilberoxydsalzlösung mit Rhodansalzen. Ein weisses Pulver, das beim Anzünden unter starkem Anschwellen und Entwicklung von giftigen Cyangas verglimmt. Anwendung in der Feuerwerkerei. (Pharaoschlangen). Mischung aus Rhodanquecksilber und Salpeter. Ähnlich wirken Mischungen aus Kaliumbichromat, Kaliumnitrat und Zuckerpulver.)

Merkurioxyd,

Quecksilberoxyd, Hydrargyrum oxydatum, HgO.

Das Quecksilberoxyd kennen wir in 2 Modifikationen. Beim Erhitzen von Quecksilber an der Luft, schneller durch Erhitzen eines Gemisches aus Quecksilber und Mercurinitrat erhält man rotes, krystallinisches Quecksilberoxyd, welches durch Reiben und Schlemmen ein rotgelbes Pulver giebt (rotes Quecksilberoxyd). In Wasser ist es spurenweise löslich, am Lichte wird es unter Sauerstoffabgabe schwarz (Bildung von Hg_2O). Es ist in der Hitze vollständig flüchtig und scheidet als starke Base aus den Chloriden des Magnesiums, Zinks, Nickels, Kobalts, Kupfers die Metallhydroxyde aus (Anwendung in der analytischen Chemie). Durch Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit Ätzkalilauge, wobei die Quecksilberlösung

*) Anwendung zu Anstrichen zur Erkennung gewisser Temperaturen.

in die verdünnte Lauge eingegossen wird, erhält man das Quecksilberoxyd in Gestalt eines gelben, amorphen Pulvers, welches kein Hydroxyd bildet, Hydrargyrum oxydatum flavum via humida paratum. Beide Modifikationen unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Oxalsäure und Quecksilberchloridlösung. Die krystallinische Modifikation wird durch Oxalsäurelösung nicht in weisses Oxalat, mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung erst nach längerer Zeit in schwarzes Oxychlorid übergeführt. Die amorphe Modifikation bildet, mit Oxalsäurelösung behandelt, allmählich weisses Quecksilberoxalat, mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung sofort schwarzes Oxychlorid. Die amorphe Modifikation ist auch viel reaktionsfähiger, z. B. auch viel lichtempfindlicher als die krystallinische Modifikation.

Anwendung hauptsächlich in der Medizin, besonders in der Augenheilkunde, in der analytischen Chemie.

Mercurinitrat,

salpetersaures Quecksilberoxyd, Hydrargyrum nitricum oxydatum, $Hg(NO_3)_2$,

erhält man durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Quecksilber in der Wärme oder durch Lösen von Quecksilberoxyd in Salpetersäure in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers. Mit wenig oder mit Salpetersäure angesäuertem Wasser löst es sich unverändert; durch viel Wasser wird es in ein basisches Salz, $Hg(NO_3)_2 2HgO H_2O$, zersetzt. Zur Herstellung von Lösungen ist daher mit Salpetersäure angesäuertes Wasser zu verwenden.

Mercurisulfat,

Quecksilbersulfat, schwefelsaures Quecksilberoxyd (neutrales), Hydrargyrum sulphuricum oxydatum, $HgSO_4$,

bildet sich durch Erhitzen von Quecksilber mit konzentrierter Schwefelsäure und Eindampfen und stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Mit Wasser zersetzt es sich in ein basisches Salz von citronengelber Farbe, $HgSO_4 2HgO$; unveränderte Lösungen können nur durch mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser hergestellt werden. Mit Alkalisulfaten bildet es, ähnlich dem Magnesium Doppelsalze. Anwendung in der Technik zum Verquicken.

Mercurisulfid,

Quecksilbersulfid, Hydrargyrum sulphuratum, HgS.

Das Quecksilbersulfid tritt in 2 Modifikationen auf. Durch Zusammenreiben äquivalenter Mengen Quecksilber und Schwefel erhält man, wie auch durch Fällen einer Quecksilberoxydsalzlösung durch Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff schwarzes, amorphes Schwefelquecksilber (Aethiops mineralis oder mercurialis). Dieses, bei Abschluss der Luft erhitzt, geht in die krystallinische Modifikation über, welche das rote

krystallinische Schwefelquecksilber, sogenannten Zinnober, darstellt (Cinnabaris, Vermillon). Man unterscheidet den natürlichen Zinnober, welcher besonders in Kalifornien, Mexiko, Japan, China, Rheinbayern, Böhmen, Ungarn sich als Mineral findet, und den künstlich dargestellten Zinnober. Der natürliche Zinnober, welcher, wie auch der künstlich dargestellte eine ausgedehnte Anwendung als Malerfarbe findet, wird einfach durch Mahlen und Schlemmen des Minerals gewonnen. Der künstliche Zinnober wird entweder auf trockenem (s. S. 366) oder auf nassem Wege hergestellt. In letzterem Falle wird schwarzes Schwefelquecksilber mit einer Lösung von Ätzkali längere Zeit digeriert, und wenn es die rote Farbe erhalten hat, zur Entfernung etwa überschüssigen Schwefels mit Natriumsulfidlösung gekocht, gewaschen und getrocknet.*) Reiner Zinnober ist beim Erhitzen in einer Röhre vollständig flüchtig; er sublimiert beim Erhitzen, an der Luft erhitzt, zersetzt er sich in Schwefeldioxyd und Quecksilber. Der Zinnober ist nicht giftig. Wie der Zinnober durch Sublimieren des schwarzen Schwefelquecksilbers entsteht, so wird er umgekehrt durch längere Einwirkung des Lichtes wieder in schwarzes Schwefelquecksilber zurückgeführt. Zinnober wird am Lichte langsam geschwärzt.

Im Handel kommt der Zinnober in verschiedenen Farbennuancen vor, welche von seiner Herstellungsart, Dichte und Struktur abhängig sind. Im Handel kommen viele Misch- und Imitationsfarben, sogenannter Imitationszinnober, vor, z. B. Mischungen aus Chromrot und Mennige, welche mit Anilinfarben und Anilinfarblacken, z. B. Eosin, geschönt sind. Der natürliche Zinnober ist lichtbeständiger als der künstlich hergestellte.

Die Quecksilberverbindungen sind alle beim Erhitzen flüchtig, teils unzersetzt, teils zersetzen sie dabei. Mit Natriumkarbonat geglüht, werden sie unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt, das sich in den kälteren Teilen des Röhrchens als grauer Beschlag ansetzt. Amalgame, in einer Röhre erhitzt, geben ebenfalls an den kälteren Teilen einen grauen Quecksilberbeschlag. Zink, Kupfer, Zinn scheiden aus Quecksilberlösungen metallisches Quecksilber ab. Aus Quecksilberlösungen wird durch Zinnchlorür im Überschusse metallisches Quecksilber gefällt. Die Quecksilberoxydulsalze werden durch Salzsäure gefällt (HgCl). Die Oxydsalze dagegen nicht. Alkalilaugen fällen aus Oxydulsalzlösungen schwarzes Quecksilberoxydul, aus Oxydlösungen gelbes Quecksilberoxyd. Die Oxydulsalze gehen durch Oxydationsmittel in Oxydsalze über; letztere werden durch Schwefeldioxyd, phosphorige Säure, Zinnchlorür zu Oxydulsalzen reduziert. Quecksilbersalze werden, abgesehen von den Halogenverbindungen, durch Wasser in basische Salze zersetzt. Schwefelwasserstoff scheidet aus Quecksilbersalzlösungen schwarzes, in verdünnter Salpetersäure und

*) Zur Herstellung im kleinen werden z. B. 60 g Quecksilber mit 23 Teilen Schwefel verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrnehmbar sind. Das erhaltene schwarze Schwefelquecksilber wird sodann mit einer Lösung von 15 g Ätzkali in 80 g Wasser bei 45° C. mehrere Tage unter Ersatz des verdampfenden Wassers digeriert, bis die Masse eine schön rote Farbe annimmt.

Schwefelammonium unlösliches Schwefelquecksilber aus, löslich in Königswasser. Die Quecksilberoxydsalze sind giftiger als die Oxydulsalze. Die Quecksilberverbindungen sind gesundheitsschädlich, mit Ausnahme des unlöslichen Zinnobers. Farben, welche Quecksilber enthalten, dürfen, abgesehen vom Zinnober, nicht zur Herstellung und Umhüllung von Nahrungs- und Genussmitteln oder zu kosmetischen Mitteln verwendet werden.

Gallium,

Gallium (Eka-Aluminium).

Atomgewicht: Ga = 69,9.

Lecoq de Boisbaudran entdeckte das Gallium bei einer spektroskopischen Untersuchung der Zinkblende von Pierrefitte (Pyrenäen); später fand er es noch in der gelben Blende von Asturien und in der schwarzen von Bensberg. Das Funkenspektrum seines Chlorids zeichnet sich durch zwei violette Linien aus. Gallium ist ein weisses hartes Metall vom Schmelzpunkte 30,1° C., specifisches Gewicht 5,9. Wie Aluminium löst es sich in Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung. Sein Oxyd, Ga_2O_3, bildet eine weisse Masse und löst sich, gleich dem Hydroxyd, $Ga(OH)_3$, das durch Alkalilaugen als flockiger Niederschlag fällt, leicht in Alkalien (Analogie mit Aluminium und Zink), weniger leicht in Ammoniak (Analogie mit Zink). Das Chlorid, $GaCl_3$, grosse farblose Krystalle, schmilzt bei 75 C., siedet zwischen 215—220° C. An der Luft raucht es, ähnlich dem Aluminiumchlorid, und bildet unschwer basische Salze. Das Sulfat, $(SO_4)_3Ga_2$, liefert mit Ammonsulfat den Alaun, $(SO_4)_3Ga_2.SO_4(NH_4)_2.24H_2O$. Ausser dem Trichlorid existiert noch ein Dichlorid, $GaCl_2$, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 164° C. und Siedepunkte 535° C. Schwefelwasserstoff fällt Gallium nur aus essigsaurer Lösung (Analogie mit Zink).

Indium — Indium.

Atomgewicht: In = 113,7.

Das Indium verdankt gleichfalls der Spektralanalyse seine Entdeckung. 1863 fanden es Reich und Richter in einer Freiberger Zinkblende. Sein Spektrum besteht aus einer intensiven, tief indigoblauen Linie, welche dem Metall den Namen gab, und einer schwächeren violetten Linie. Indium ist ein silberweisses, weiches, zähes Metall vom specifischen Gewichte 7,42 und dem Schmelzunkte 176° C. Sein Oxyd, In_2O_3, ist ein gelbes Pulver. Sein Hydroxyd, $In(OH)_3$, wird durch Alkalien gelatinös gefällt und ist im Überschuss des Fällungsmittels löslich (Analogie mit Aluminium und Zink). Das Chlorid, $InCl_3$, farblose glänzende Blättchen, ist sehr zerfliesslich, lässt sich unzersetzt verdampfen und bildet leicht basische Salze. Das Sulfat giebt ebenfalls mit Ammonsulfat einen Alaun, $(SO_4)_3In_2.SO_4(NH_4)_2.24H_2O$, reguläre Oktaëder vom Schmelzunkte 36° C. Indiumsulfid, In_2S_3, fällt durch Schwefelwasserstoff als gelber Niederschlag, der sich in Schwefelkalium zu dem Sulfosalz, $In_2S_3.SK_2 = 2In{-S \atop -SK}$ auflöst (Analogie mit Zinn). Indiumdichlorid, eine weisse Krystallmasse, zerfällt mit Wasser in Indium und Indiumtrichlorid: $3InCl_2 = In + 2InCl_3$.

Thallium — Thallium.

Atomgewicht: Tl = 204,1.

Gleich dem Gallium und Indium wurde das Thallium auf spektroskopischem Wege aufgefunden. Crookes entdeckte es 1861 im Selenschlamm einer Schwefelsäurefabrik am Harz und gab dem

Element seinen Namen, abgeleitet von θαλλός (ein grüner Zweig), da es die nichtleuchtende Flamme prachtvoll grün färbt. Das Spektrum der Flamme besitzt eine glänzend grüne Linie. Reines Thallium ist glänzend bläulich-weiss, ähnlich dem Blei, aber weicher als dieses Metall; sein specifisches Gewicht beträgt 11,8, es schmilzt bei 290° C. In der Natur findet sich das Thallium spärlich, aber ziemlich verbreitet, in vielen Schwefel- und Kupferkiesen und einigen lithionhaltigen Glimmern, ferner in Soolen, von welchen die Nauheimer Mineralquelle erwähnt sei. Der Crookesit von Skrikerum enthält 17,25 % Thallium. Thallium ist nicht allein dreiwertig in den Thalliverbindungen, sondern es tritt auch noch einwertig auf: Thallosalze. Das Thallooxyd, Tl_2O, ist ein schwarzes Pulver, löst sich in Wasser zu Thallohydroxyd, $TlOH$, dessen farblose Lösung stark alkalisch reagiert; eine Analogie mit den Alkalien bildet die Löslickeit des Thallokarbonates, CO_3Tl_2, sowie des Thallosilikates, $Si_{10}O_{23}Tl_6$, in Wasser, und die Isomorphie der Thallophosphate, des Thallomagnesiumsulfates, $SO_4Mg.SO_4Tl_2.6H_2O$, und des sogenannten Thalliumalauns, $(SO_4)_3Al_2.SO_4Tl_2.24H_2O$, mit den entsprechenden Kaliumsalzen; dann ist das Thalloplatinchlorid, $PtCl_6Tl_2$, analog dem Kaliumplatinchlorid, in Wasser schwer löslich. Auf der anderen Seite gleicht aber das Thallochlorid, ClTl, welches durch Salzsäure als weisser, käsiger, am Licht violett werdender Niederschlag gefällt wird, das weisse, schwer lösliche Thallobromid, BrTl, und das Thallojodid, JTl, eine hellgelbe, sehr schwer lösliche Fällung, den entsprechenden Silberverbindungen. Ferner erzeugt Schwefelammon einen schwarzen Niederschlag von Thallosulfid, Tl_2S, der in Mineralsäuren leicht löslich ist. Thallosulfid wird auch aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. — Analogie mit Zink. Das Thalliummetall nähert sich in seinen physikalischen Eigenschaften dem Blei. Das Thallioxyd, Tl_2O_3, ist schwarz, das Hydroxyd, ein braunes Pulver, hat die Formel $TlO(OH)$. Thallichlorid, $TlCl_3$, krystallisiert mit $1H_2O$ in farblosen, sehr zerfliesslichen Prismen. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Thallihydroxyd in Kalilauge färbt sich dieselbe intensiv violett, wahrscheinlich infolge der Bildung von thalliumsaurem Kalium. Alle Thalliumverbindungen sind giftig. Sie dienen zur Herstellung des Thaliumglases, welches noch stärker lichtbrechend ist als Bleiglas.

Blei.

Plumbum.

Atomgewicht: Pb = 207.

Das Blei gehört zu den am längsten bekannten Metallen, kommt in grossen Mengen in der Natur vor. Das wichtigste Bleierz ist der Bleiglanz, d. i. Schwefelblei, PbS, mit 86,6 % Blei, auch der durch Verwitterung und Oxydation desselben entstandene Cerussit oder das Weissbleierz ($PbCO_3$) mit 70,5 % Blei. In geringer Menge kommt das Vitriolbleierz vor. Am meisten wird das Blei produziert in Nordamerika, dann in Spanien, Deutschland, Grossbritannien, Italien. Die Bleierze sind fast immer silberhaltig (0,01—0,03—1 % und mehr Silber), weshalb die Bleigewinnung mit der Silbergewinnung im innigsten Zusammenhange steht. Die hüttenmännische Bleigewinnung (Metallurgie des Bleis) besteht in Röst- und Schmelzprozessen, wobei der Bleiglanz in Flammenöfen bei Luftzutritt geröstet

wird; hierbei geht der Bleiglanz in Bleioxyd und schwefelsaures Blei über, während Schwefeldioxyd entweicht. $2PbS + 7O = PbO + PbSO_4 + SO_2$. Darauf wird das noch unzersetzten Bleiglanz enthaltende Röstprodukt bei Abschluss der Luft geschmolzen, wobei eine Wechselzersetzung zwischen Schwefelblei, Bleioxyd und schwefelsaurem Blei eintritt unter Abscheidung von Blei. $2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$; $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$. Dieser Prozess hat den Namen Röstarbeit. Neben dieser Art der Bleigewinnung wird noch die sogenannte Niederschlagsarbeit ausgeführt, wobei der Bleiglanz direkt mit Eisen (oder Eisenoxyden, welche während des Prozesses zu Eisen reduziert werden), in Schachtöfen verschmolzen wird, wobei sich einerseits Blei andererseits Schwefeleisen bildet. $2PbS + 2Fe = 2Pb + 2FeS$. Das auf diese Weise gewonnene Blei ist noch nicht rein und heisst Werkblei. Das Werkblei enthält einerseits Edelmetalle, besonders Gold und Silber, andererseits Arsen, Antimon, Kupfer und Wismuth. Die Edelmetalle werden durch die sogenannte Treibarbeit abgeschieden, nachdem vorher der Silbergehalt des Werkbleis auf ca. 10 % gebracht wurde. Dies geschieht durch Schmelzen des Werkbleis und Trennen der leichter schmelzbaren silberreichen Legierung von dem beim Erkalten auskrystallisierenden Blei (Pattison-Prozess) oder durch Bildung einer schwerer als Blei schmelzbaren Silber-Zink-Blei-Legierung (Zinkentsilberung), wobei die sich als sogenannter Zinkschaum ausscheidende Legierung mit Wasserdampf zersetzt und hierbei das Zink oxydiert wird. Das auf eine dieser Arten erhaltene silberreiche Blei wird auf einem Treibherde unter Luftzutritt erhitzt, wobei sich das Blei zu Bleioxyd (Bleiglätte) oxydiert und in geschmolzenem Zustande abgelassen wird, während das geschmolzene Silber als sogenanntes Blicksilber zurückbleibt (s. auch Silber und Gold). Dabei scheidet sich im Anfange eine schwer schmelzbare Kupferbleilegierung ab, wodurch das Kupfer entfernt werden kann. Ebenso scheiden sich Arsen und Antimon, mit Blei legiert, aus; diese Legierungen werden durch reduzierendes Schmelzen zu Hartblei (15—23 % Antimon) verarbeitet. Eisen, Nickel und Kobalt werden durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in das geschmolzene Werkblei und dabei stattfindende Oxydation dieser Metalle entfernt. Die bei dem Treibprozess erhaltene Bleiglätte wird mit Kohle verschmolzen, und dadurch reines Blei erhalten. $PbO + C = Pb + CO$. Das so erhaltene Blei kann bis zu 99,98 % Blei enthalten, also nahezu rein sein. Bei diesen Prozessen verflüchtigt sich ein Teil des Bleis bezw. Bleioxydes als feinster Rauch, welcher sehr gesundheitsschädlich ist. Die betreffenden Öfen sind mit Verdichtungsvorrichtungen versehen, in welchen der sogenannte Hüttenrauch oder Flugstaub kondensiert und wieder gewonnen wird. Chemisch reines Blei erhält man durch Schmelzen von Bleisulfat mit Soda und Kohle. Das reine Blei ist ein sehr weiches, hellgrau-bläuliches Metall von mässigem Glanze, welches, auf Papier, Holz u. dgl. gerieben,

abfärbt. An der Luft wird es matt, indem sich eine Schichte von Bleisuboxyd bildet. Das Blei lässt sich zu Platten, Blech auswalzen, zu Draht und Röhren pressen, hat aber eine sehr geringe Festigkeit. Es lässt sich leicht schneiden und schmilzt bei 344° C. Specifisches Gewicht 11,37. Infolge seiner leichten Schmelzbarkeit und seiner geringen Leitungsfähigkeit für Elektricität findet es in der Elektrotechnik vielfache Anwendung. Geschmolzen zeigt das Blei Neigung zum Krystallisieren und bedeckt sich infolge von Oxydation mit einer grauen Haut, die bei längerer Lufteinwirkung in Bleioxyd übergeht (Bleiasche), bei länger fortgesetztem Erhitzen in rotes Bleisesquioxyd, die sogenannten Mennige. Bei Rotglut fängt das Blei an zu verdampfen. Geringe Beimischungen anderer Metalle (Antimon, Arsen, Wismuth u. s. w.) machen das Blei härter und leichter schmelzbar. Ein Kupfergehalt ist sehr störend bei der Verwendung in der Glasfabrikation, der Herstellung von Messing und Bleiweiss. Ein Gehalt von 0,03 g Antimon pro kg macht das Blei viel leichter oxydierbar, besonders in geschmolzenem Zustande. Das Löten des Bleis geschieht am besten mit dem Knallgasgebläse, wobei letzteres nicht nur durch seine hohe Temperatur, sondern auch dadurch wirkt, dass der überschüssige Wasserstoff die Bildung einer Oxydschichte, welche die Lötung verhindert, durch sein Reduktionsvermögen unmöglich macht.

Das Handelsblei hat verschiedene Zusammensetzung:

	Blei	Arsen	Antimon	Eisen	Kupfer	Silber
Werkblei:	97,72	1,36	0,72	0,07	0,25	0,49
Raffiniertes Blei:	99,28	0,16	—	0,05	0,25	0,53
Hartblei:	87,06	7,90	2,80	—	0,4	—
Antimonblei:	90,76	1,28	7,31	0,13	0,35	—

Von reinem Wasser wird das Blei nicht angegriffen, wohl aber von Wasser, welches Luft, Kohlensäure und Salze enthält. Es bildet sich hierbei Bleihydroxyd und basisches Bleikarbonat. Die sich bildende Oxyd- und Karbonatschichte schützt jedoch das Blei vor weiterem Angriffe, was die Anwendung des Bleis zu Wasserleitungsröhren ermöglicht.

Je härter das Wasser, je kalkhaltiger es also ist, desto weniger Blei geht dabei in Lösung. Ebenso vermindern Calciumsulfat und kohlensaure Salze die Löslichkeit des Bleis, während Chloride und Nitrate dieselbe erhöhen.

Am leichtesten wird Blei von verdünnter Salpetersäure zu salpetersaurem Blei gelöst. Schwefelsäure und Salzsäure sind von sehr geringer Einwirkung, indem die sich hierbei bildenden unlöslichen Salze, Bleisulfat und Chlorblei, das Blei vor weiterem Angriff schützen. Leicht löslich ist das Blei in organischen Säuren, z. B. Essigsäure, und in Säuren der Früchte u. dgl., weshalb Bleigefässe zur Verwendung für Speisen u. dgl. ausgeschlossen sind. Das Blei und dessen Salze sind sehr giftig. Die Umhüllung des Schnupftabaks mit dünnen Bleifolien kann infolge der Löslickeit des Bleis in den organischen Säuren des Tabaks Vergiftungen zur Folge haben.

Das Blei findet eine sehr grosse Anwendung, in Form von Röhren zu Gas- und Wasserleitungen, als Blech zum Dachdecken, zum Isolieren

der Mauern von dem Fundamente, zum Vergiessen von Metallklammern in Steinen, zur Herstellung leicht flüssiger Legierungen, von Geschossen, in der Elektrotechnik zur Herstellung von Kabeln und Sicherungen, ferner zum Auskleiden von chemischen Apparaten (Bleikammern, Bleipfannen u. dgl.), von hölzernen Kästen, zur Aufnahme galvanischer Bäder, da es von Schwefelsäure nicht angegriffen wird, ferner zur Herstellung von Accumulatoren, zur Gewinnung der Edelmetalle, indem es sich mit denselben leicht legiert, zu Legierungen, Farben, z. B. Bleiweiss, zur Herstellung von Kugeln, Schroten (Blei mit 0,5 % Arsen), zu Fensterblei, Buchdruckerlettern u. dgl. Früher diente das Blei auch als Schreibstift, woher heute noch die eigentlichen Graphitstifte ihren Namen haben.*)

Bleioxyd,

PbO, Plumbum oxydatum, Lithargyrum, Bleiglätte.

Bleioxyd entsteht beim Erhitzen von Blei an der Luft als rötlich-gelbe Masse. Technisch wird es in grossen Mengen erhalten bei der Silbergewinnung aus silberhaltigem Blei durch den sogenannten Treibprozess (s. bei Blei). Bildet sich hierbei das Bleioxyd unter seinem Schmelzpunkte, so stellt es ein amorphes Pulver dar (Massikot). Hingegen erscheint es, wenn es schmilzt, nach dem Erstarren in Form krystallinischer Blättchen und führt dann den Namen Bleiglätte, je nach der helleren oder dunkleren Farbe Silber-, Gold- oder Rotglätte (Lithargyrum). Desgleichen entsteht das Bleioxyd beim Erhitzen von kohlensaurem Blei oder Bleihydroxyd. Geschieht dies in Thontiegeln (hessische Tiegel), so darf das Bleioxyd darin nicht zum Schmelzen kommen, da sonst das Bleioxyd mit der Thonmasse des Tiegels leicht flüssiges kieselsaures Blei bildet. Das Bleioxyd ist eine starke Base, welche, obgleich sehr wenig löslich in Wasser, demselben eine alkalische Reaktion erteilt. An der Luft zieht es begierig Kohlensäure an, weshalb es in verschlossenen Gefässen verwahrt werden muss. Infolge seiner basischen Eigenschaften verseift es die Fette unter Abscheidung von Glycerin und bildet fettsaures Bleioxyd (sogenanntes Pflaster). In Kali- und Natronlauge ist es löslich. Bei längerem Erhitzen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf und geht in rotes Bleioxyd über (s. bei Mennige).

Bleioxyd findet mannigfache Anwendung als Farbe. Es hat eine grosse Deckkraft, kann jedoch infolge einer allmählich vor sich gehenden Verbindung mit den Fettsäuren der Öle nicht lange mit Ölen angerieben aufbewahrt werden. Ferner dient Bleioxyd zur Firnisbereitung, Glasfabrikation (Krystallglas, Flintglas), zu Glasuren, zur Herstellung von Mennige, Bleiweiss, essigsaurem Blei u. s. w. Mit Glycerin giebt es einen festen Kitt. Ferner dient es zur Verarbeitung der Krätze,

*) Bleilegierungen: **Blei**, spec. Gew. 11,4, Schmelzpunkt 334° C., Schwindmass 1/92.

Bleikomposition, 84 % Blei, 16 % Antimon.

Hartblei, 84 % Blei, 16 % Antimon.

Lagermetall, 75 Teile Blei, 23 Teile Antimon, 2 Teile Zinn.

Legierung für Münzen oder sonstige kleine Gegenstände, 6 Wismut, 3 Zinn, 13 Blei; Farbe hellgrau; durch Beizen mit Salpetersäure dunkelgrau.

Nickelbleiantimon, 100 Teile Schriftmetall, 5 Teile Nickel, für Schriftguss und Clichés.

Schriftgiessermetall, 10 Blei, 1 Antimon, auch 4 Blei, 1 Antimon.

das sind gold- und silberhaltige Abfälle, indem hierbei beim reduzierenden Schmelzen die Edelmetalle in den Bleiregulus übergehen und dann aus demselben durch Abtreiben gewonnen werden. Ferner dient es zum Probieren von Edelmetallen in Münzstätten. Dazu muss es natürlich silberfrei sein. Eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge wird bei der galvanischen Metallfärbung (Metallo- oder Galvanochromie) benützt. Hierbei wird der zu färbende Metallgegenstand (Kupfer, Tombak, Messing) mit dem + Pol eines Elementes in Verbindung gebracht und als Anode in die Lösung eingehängt. Auf dem Gegenstande lagert sich dann ein Überzug von Bleisuperoxyd in verschiedener Dichte ab, wodurch die verschiedensten Farben erzeugt werden können. An Stelle der alkalischen Bleilösung werden hierzu auch essigsaures Blei, Manganlösungen, Platinchlorid, Ferrosulfatammoniumlösungen, alkalische Kupferlösungen mit Milchzucker u. dgl. verwendet.

Bleihydroxyd,

Plumbum hydroxydatum, Bleioxyhydrat, $Pb(OH)_2$,

wird durch Fällen von Bleisalzen mit Natron- oder Kalilauge als weisser, im Überschusse des Fällungsmittels löslicher Niederschlag erhalten. In Ammoniak ist es nicht löslich, dagegen in geringer Menge in Wasser. In der Hitze zerfällt es in Bleioxyd und Wasser.

Mennige.

Erhitzt man Bleioxyd längere Zeit auf 30—40° C. an der Luft, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein rotes Pulver, die Mennige; $3PbO + O = Pb_3O_4$. Da diese Verbindung, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, lösliches salpetersaures Blei und unlösliches braunschwarzes Bleisuperoxyd giebt, $Pb_3O_4 + 4NO_3H = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2$, so betrachtet man die Mennige auch als eine Verbindung von 2 Molekülen Bleioxyd mit 1 Molekül Bleihyperoxyd. Andererseits kann man aber die Mennige auch als ein Bleisalz der Bleisäure, $Pb(OH)_4$, ansehen.

Die Mennige, welche im grossen besonders durch oxydierendes Rösten des Bleis hergestellt wird, findet hauptsächlich Anwendung als Farbe, in der Bleiglasfabrikation, zu Kitten (mit Leinöl), als Anstrichmaterial für Eisen, zu welchem Zwecke es aber nicht geeignet ist und besser durch Eisenoxyd (sogenannte Eisenmennige) ersetzt wird. Von den Mennigen als Malerfarbe gilt bei Bleioxyd Gesagte.

Bleisuperoxyd,

Plumbum superoxydatum, Bleihyperoxyd, Bleiperoxyd, PbO_2,

entsteht beim Behandeln der Mennige mit Salpetersäure, durch Einleiten von Chlor (oder Zusatz von Chlorkalklösung) in eine Bleioxydnatronlösung, $Pb(ONa)_2 + 2Cl = PbO_2 + 2NaCl$, oder durch Zersetzen von bleisaurem Kalk mit verdünnten Säuren.

Der bleisaure Kalk wird erhalten durch Glühen von Bleioxyd (53 Teile) mit Calciumkarbonat (50 Teile) bei reichlicher Luftzufuhr. $CaCO_3 + PbO + O = CaPbO_3 + CO_2$; $CaPbO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + PbO_2 + H_2O$. Da der bleisaure Kalk, mit Natriumkarbonat erwärmt, in Calciumkarbonat und Bleisuperoxyd zerfällt, letzteres beim Erwärmen in Bleioxyd unter Entwicklung von Sauer-

stoff übergeht, das bleibende Gemenge aus Bleioxyd und Calciumkarbonat bei starkem Erhitzen unter Luftzutritt wieder in bleisauren Kalk übergeführt werden kann, so benützt man den bleisauren Kalk auch als Sauerstoffüberträger bei der Sauerstoffgewinnung aus der Luft. Auch dient der bleisaure Kalk als Oxydationsmittel in der chemischen Industrie, z. B. zur Firnisbereitung, in der Pyrotechnik u. s. w.

Das Bleisuperoxyd entwickelt mit Salzsäure Chlor, in Salpetersäure und Schwefelsäure ist es unlöslich, dagegen leicht löslich in Salpetersäure bei Gegenwart von Oxalsäure und Natriumnitrit. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure zerfällt es in Bleisulfat und Sauerstoff. Mit konzentrierter Kalilauge geht es in bleisaures Kali über, $PbO_3K_2 + 3H_2O$. Mit Salpetersäure aufgekocht, färbt sich die Lösung bei Gegenwart von Mangansalzen infolge der Bildung von Übermangansäure rotviolett (empfindliche Reaktion auf Mangansalze).

Es findet in der Technik vielfache Verwendung zur Herstellung von Accumulatoren, in der Zündholzfabrikation als sauerstoffabgebender Körper, zur Herstellung der Reibfläche der schwedischen Zündhölzer.

Anhang. — Accumulatoren. — Die in einem galvanischen Elemente (S. 406) verlaufenden Prozesse lassen sich umkehren. Leitet man z. B. bei einem Daniellelemente einen galvanischen Strom derart ein, dass der positive Strom beim Kupfer eintritt, durch die Flüssigkeit zum Zink geht und dort wieder austritt, so verbindet sich der Schwefelsäurerest mit dem Kupfer zu Kupfersulfat, der Wasserstoff wandert zum Zink und fällt aus der Zinksulfatlösung Zink aus unter Bildung von Schwefelsäure. $H_2SO_4 = H_2 + SO_4$; $Cu + SO_4 = CuSO_4$; $ZnSO_4 + H_2 = Zn + H_2SO_4$. Bei genügend langer Einwirkung des Stromes gelingt es, das Element wieder in den gleichen Zustand zu versetzen, worin es sich befand, ehe es einen Strom geliefert hatte. Es ist also hier Elektricität in Form von chemischen Verbindungen aufgespeichert worden, welche imstande sind, unter Erzeugung von Elektricität wieder in die ursprünglichen Substanzen überzugehen. Es wird hier also abwechselnd chemische Energie in elektrische und elektrische Energie in chemische verwandelt. Solche Vorrichtungen heisst man Accumulatoren. Das Daniellelement ist hierzu wenig geeignet. Die praktischen Accumulatoren beruhen auf Reaktionen zwischen Blei und Bleiverbindungen in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure. Als metallische Leiter dienen Bleiplatten, bezw. Bleigitter, von denen die einen mit porösem, schwammigem Blei, die anderen mit porösem Bleisuperoxyd angefüllt sind. Beide Platten werden in verdünnte Schwefelsäure gestellt. An der negativen Polplatte verwandelt sich der Bleischwamm in schwefelsaures Blei. Der dadurch frei werdende Wasserstoff wandert als Träger der positiven Elektricität zur positiven Platte, giebt dort seine Ladung ab und würde als freies Wasserstoffgas erscheinen, wenn er nicht durch das Bleisuperoxyd der positiven Platte der Oxydation zu Wasser anheimfiele. Das Superoxyd wird dadurch zu Bleioxyd, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Blei verbindet. —-Pol: $Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2$. +-Platte: $PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O$; $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$ (Entladungsstrom). Lässt man den Strom umgekehrt wirken, so werden die chemischen Verbindungen wieder rückverwandelt. Der an der positiven Platte eintretende Strom scheidet dort den Schwefelsäurerest ab (SO_4), der, im freien Zustande nicht existenzfähig, sich mit dem schwefelsauren Blei unter Beihilfe von Wasser zu Bleisuperoxyd und Schwefelsäure umsetzt. $PbSO_4 + SO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$. An der negativen Platte scheidet der austretende Strom die dem Schwefelsäurerest entsprechende Menge Wasserstoff aus, welcher das Bleisulfat zu Blei reduziert. $PbSO_4 + 2H = SO_4H_2 + Pb$ (Ladestrom). Zur Füllung der Accumulatorenzellen dient reine Schwefelsäure von 1,15 spec. Gew. (1000 Volumteile Wasser, 136 Volumteile konzentrierte Schwefelsäure).

Die Schwefelsäure muss hierzu vollständig frei von Metallen, insbesondere Arsen sein.*)

Bleichlorid,

Chlorblei, Plumbum chloratum, $PbCl_2$.

Man erhält das Chlorblei als weissen krystallinischen Niederschlag beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Salzsäure. Das Chlorblei ist schwer in kaltem, leichter in heissem (3 Teile), schwerer in salzsäurehaltigem Wasser löslich. Es schmilzt bei ca. 500° C. und findet in der Metalltechnik zum Löten Anwendung. Unter dem Namen Pattison's Bleiweiss ist im Handel ein weisses Farbprodukt, bestehend aus basischem Bleichlorid, $PbCl_2 + Pb(OH)_2$. Dieses Produkt wird hergestellt durch Fällen einer heissen Chlorbleilösung mit Kalkwasser und besitzt ein grosses Deckvermögen. Ein weiteres basisches Chlorblei ist das als Malerfarbe vielfach angewandte Kasseler Gelb (Mineralgelb, Turnergelb, Parisergelb u. s. w.). Das Kasseler Gelb stellt ein mattgelbes Pulver dar, welches annähernd der Formel $PbCl_2 + 7PbO$ entspricht. Es ist eine gute Deckfarbe und trocknet mit Öl sehr rasch.

Bleijodid,

Jodblei, Plumbum jodatum, PbJ_2,

wird durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Jodkalium in Form eines schön gelben, schweren, in Wasser schwer löslichen Niederschlages erhalten.

Bleinitrat,

salpetersaures Blei, Plumbum nitricum, $Pb(NO_3)_2$.

Man erhält das Bleinitrat durch Lösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure. Es krystallisiert in harten Oktaëdern, löslich in 8 Teilen Wasser. Beim Schmelzen liefert das salpetersaure Blei salpetrigsaures Blei und Sauerstoff. Es findet vielfache Anwendung, besonders in der Photographie zur Herstellung von Goldtonbädern, zum Härten der Gelatine.

Bleikarbonate.

Das neutrale Bleikarbonat, $PbCO_3$, findet sich in der Natur als Weissbleierz (Cerussit). Künstlich erhält man es

*) Die Einheit für die Stromstärke heisst Ampère = A. Ein Strom von 1 A liefert im Knallgasvoltameter in der Minute 10,5 ccm Knallgas bei 0° C. und 760 mm Barometerstand. Der gleiche Strom scheidet an der negativen Elektrode eines Kupfervoltameters 0,01968 Kupfer oder 0,06708 Silber ab. Die Einheit der elektromotorischen Kraft (Spannung) heisst Volt = V. Ein Daniellelement besitzt durchschnittlich eine elektromotorische Kraft von 1,07 V, ein Bunsenelement von 1,8 V. Die Einheit des Widerstandes heisst Ohm. Der Widerstand eines Quecksilberfadens von 1,06 m Länge und 1 qmm Querschnitt beträgt bei 0° C. 1 Ohm.

beim Fällen von Bleisalzlösungen mit Ammoniumkarbonat. Beim Fällen von Bleisalzlösungen mit kohlensaurem Natrium erhält man basische Bleikarbonate von je nach den bei der Fällung herrschenden Bedingungen (verdünnte und konzentrierte heisse oder kalte Lösung u. dgl.) verschiedener Zusammensetzung.

Bleiweiss,
Cerussa, Plumbum carbonicum oder subcarbonicum.

Das Bleiweiss genannte basische Bleikarbonat entsteht immer, wenn Blei feuchter und kohlensäurehaltiger Luft ausgesetzt ist. Das Bleiweiss ist je nach der Herstellung ein wechselndes Gemisch aus neutralem kohlensauren Blei, $PbCO_3$, und Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, und entspricht meist der Formel $2PbCO_3Pb(OH)_2$ oder auch $3PbCO_3Pb(OH)_2$ oder ist auch ein Gemisch dieser beiden Verbindungen. Letztere Verbindung bildet das beste Bleiweiss und enthält 75 % kohlensaures Blei und 25 % Bleihydroxyd. Das Wasser ist in Bleiweiss chemisch gebunden und entweicht erst bei 150° C. Ein Bleiweiss mit weniger als 25 % Bleihydroxyd ist als Farbe wenig brauchbar. Die Herstellung des Bleiweisses geschieht im grossen nach verschiedenen Verfahren. Beim ältesten, holländischen Verfahren werden Bleiplatten mit Essig befeuchtet, in Töpfe gestellt, und letztere in Kohlensäure entwickelnde Substanzen, z. B. Mist, gesteckt. Das sich durch die Einwirkung der Essigsäure auf das überschüssige Blei bildende basisch-essigsaure Blei wird dann durch die Kohlensäure in basisch kohlensaures Blei oder Bleiweiss verwandelt. Beim deutschen Verfahren, welches dem holländischen am nächsten steht, werden Bleiplatten abwechselnd Essigsäuredämpfen und Kohlenräuregas ausgesetzt. Nach dem französischen Verfahren wird aus einer Lösung von basisch essigsaurem Blei durch Kohlensäure, Bleiweiss ausgefällt, während beim englischen Verfahren ein feuchtes Pulver von basisch essigsaurem Blei durch Kohlensäure in Bleiweiss verwandelt wird. Es existieren zahlreiche Methoden zur Herstellung von Bleiweiss. Bei vielen wird basisch schwefelsaures Blei durch Soda in Bleiweiss übergeführt. Auch wird auf elektrolytischem Wege jetzt Bleiweiss hergestellt. Alle diese nach den verschiedenen Methoden hergestellten reinen basischen Bleikarbonate oder Bleiweisssorten unterscheiden sich durch eine mehr oder weniger weisse Farbe und besonders durch eine sehr verschiedene Deckkraft. Diese verschiedenen Eigenschaften rühren her teils von der abwechselnden Zusammensetzung, teils aber von der Struktur und Verteilung der kleinsten Teilchen und der Molekularkomplexe des Bleiweisses. Das als Farbe beste, nach der alten, holländischen Methode dargestellte Bleiweiss ist vollständig amorph, und dessen kleinste Teilchen sind äusserst fein verteilt und nicht zu grösseren Molekularkomplexen regelmässig gruppiert. Dieses Bleiweiss ist dicht, erdig, nicht krystallinisch und besteht bei mikroskopischer Betrachtung aus kleinen, durchsichtigen, rund-ovalen Kügelchen von ca. 0,00003 bis höchstens 0,00012 cm Durchmesser. Die anderen Bleiweissorten haben mehr oder weniger krystallinische Struktur, bestehen aus kleinen Prismen oder grösseren, durchsichtigen Körnchen, die sich der krystallinischen Struktur nähern. Eine weisse Farbe deckt aber um so mehr, je feiner verteilt und je näher und dichter aneinander gelagert die eigentlich in dünnster Schichte farblosen Körperteilchen sind. Das specifische Gewicht allein ist kein Kriterium der Deckkraft des Bleiweisses in dem Sinne, dass man annimmt, ein specifisch schwereres Bleiweiss müsse auch das deckkräftigste sein. Das Bleiweiss kommt in sehr verschiedenen Sorten in den Handel. Das von den Bleiplatten abgeklopfte Bleiweiss hat die Form harter Blätter und daher den Namen **Schieferweiss.** Es kommt teils einfach nass vermahlen und eingetrocknet oder in nach dem Mahlen ausgewaschenem Zustande in den Handel. Im ersteren Falle enthält es noch von der Bereitung her essigsaures Blei. Teils kommt das Bleiweiss in Täfelchen, in Pulver und auch mit Wasser

oder Öl angerührt in Teigform (en pâte) vor. Das Bleiweiss wird sehr vielfach verfälscht durch Zusatz anderer Farben. Unter dem Namen **Kremserweiss**, **Schieferweiss**, **Silberweiss** geht meist reines Bleiweiss. Als **Perlweiss** ist ein mit Berlinerblau oder Indigo zur Abtonung des gelblichen Stiches versetztes Bleiweiss im Handel. **Venetianer** oder **Genueser Bleiweiss** enthält ca. 100 %, **Hamburger Weiss** 200 %, **Holländer Bleiweis** 300—500 % Schwerspath u. s. w. Das Bleiweiss ist in Wasser nur spurenweise löslich, dagegen löst es sich leicht unter Aufbrausen in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure. (Hierbei bleiben Zusätze wie Schwerspath, Thon, Bleisulfat unlöslich zurück.) 1 g Bleiweiss, 2 ccm Salpetersäure, 1,185, 4 ccm Wasser. Beim Glühen verliert das Bleiweiss, wenn es rein ist, 14 % an Gewicht. Das Bleiweiss wird beim Einkaufe, abgesehen von der chemischen Prüfung auf die Reinheit auch auf Deckkraft und Ölbedarf geprüft. Das Bleiweiss findet eine sehr grosse Anwendung als Farbe, insbesondere Ölfarbe. Mit Leinöl werden die Anstriche etwas gelb, während sie mit Mohnöl weiss bleiben. Schwefelwasserstoffhaltige Luft schwärzt den Bleiweissanstrich durch Bildung von Schwefelblei. Dieses Schwefelblei wird jedoch unter dem Einflusse des belichteten Sauerstoffes der Luft wieder weiss, indem das schwarze Schwefelblei durch Oxydation in schwefelsaures Blei übergeht. Als Farbe wird dem Bleiweis auch oft Zinkoxyd beigemischt. Ferner findet das Bleiweiss noch Verwendung in Verbindung mit Leinöl als Kitt.

Farben. Unter Maler-, Anstrich-, Deck- oder Körperfarben versteht man im allgemeinen farbige, zumeist mineralische, in Wasser unlösliche Körper von erdiger, unkrystallinischer oder doch feinst krystallinischer Beschaffenheit, überhaupt von einer zur feinsten und gleichmässigsten Verteilung geeigneten Struktur. Dieselben werden mit Bindemitteln wie Leimwasser, Öl, Wasserglas u. s. w. angerieben und mit Pinseln auf die Oberfläche der Gegenstände aufgetragen. Wenn auch alle Farben chemische Verbindungen oder Gemenge solcher darstellen, so ist doch nicht jede farbige, unlösliche chemische Verbindung ohne weiteres als Malerfarbe brauchbar, da die Verwendung zur Farbe nicht nur das Vorhandensein eines gefärbten Körpers, sondern auch eine zur feineren Verteilung und Deckkraft geeignete Form desselben voraussetzt. Die Fabrikation der Farben ist daher ein specieller Teil der chemischen Industrie. Die Farben kann man in 2 Gruppen unterscheiden, in die Farben nämlich, welche uns die Metalle in ihren verschiedensten Verbindungen liefern, und die farbigen Kohlenstoffverbindungen, die sogenannten organischen Farben. Zu den ersteren gehören z. B. Bleiweiss, Zinkweiss, Ultramarin, Zinnober, die Ocker u. s. w., zu den zweiten die Farbstoffe des Pflanzen- und Tierreiches, wie z. B. Katechu, Krapp, Gummigutt, Karmin u. s. w. und die mannigfachen künstlichen Teerfarbstoffe. Die metallischen Farben unterscheidet man wieder in Erdfarben und künstliche Mineralfarben. Erdfarben sind diejenigen, welche auf der Erde in grösserer Menge als schon fertig gebildetes Material vorkommen und nach ihrer bergmännischen Gewinnung und mechanischen Vorbereitung (Pochen, Schlemmen u. s. w.) sofort fertige Malerfarben abgeben. Die künstlichen Mineralfarben werden in der Farbenfabrik erzeugt durch Bildung farbiger, unlöslicher Verbindungen. Die Unterscheidung in Erdfarben und künstliche Mineralfarben ist aber insofern keine strenge, als viele der jetzt in grosser Menge künstlich dargestellten Mineralfarben auch fertig in der Natur vorkommen, z. B. Ultramarin, andererseits auch viele Erdfarben, z. B. die Ocker, künstlich dargestellt werden. Als eigentliche Farben können nur solche Körper verwendet werden, deren einzelne Bestandteile so fest miteinander verbunden sind, dass dieselben weder durch den unbelichteten oder belichteten Sauerstoff der Atmosphäre noch durch die Lichtschwingungen oder durch die in Anwendung kommenden Bindemittel einen Zerfall und damit eine Farbenveränderung erleiden.

Bleisulfat,

schwefelsaures Blei, Bleivitriol, Plumbum sulfuricum, $PbSO_4$.

Das schwefelsaure Blei, welches als Nebenprodukt vieler chemischer Industrien in grosser Menge erhalten wird, entsteht immer, wenn ein lösliches Bleisalz mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze zusammenkommt als weisser, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag, leicht löslich in basisch weinsaurem Ammonium. Hauptanwendung findet es als Malerfarbe und als Zusatz zu anderen Farben.

Antimonsaures Bleioxyd.

Mehr oder weniger reines antimonsaures Bleioxyd mit überschüssigem Bleioxyd bildet das als Malerfarbe viel verwendete Neapelgelb.

Chromsaures Bleioxyd.

Das Bleioxyd bildet mit Chromsäure 2 verschiedene Verbindungen. Das

neutrale Bleichromat,

Plumbum chromicum, $PbCrO_4$,

entsteht beim Fällen eines löslichen Bleisalzes mit einem chromsauren Salze als hellgelber Niederschlag.

Es findet vielfache Anwendung als Malerfarbe, Chromgelb, welches auf verschiedene Weise und je nach der Herstellung in sehr verschiedenen Nuancen vorkommt. Hauptsächlich dient zu seiner Herstellung das schwefelsaure Blei, welches ganz oder teilweise in der Farbenfabrikation mit chromsaurem Kali oder Natron in chromsaures Blei übergeführt wird. Durch Alkalien (auch alkalische Bindemittel, Kalk, Wasserglas und basische Farben, Zinkoxyd, Bleioxyd) geht das Chromgelb in das sogenannte Chromorange oder auch Chromrot über, indem dem neutralen Bleichromat ein Teil der Chromsäure entzogen, und dasselbe in **basisches Bleichromat**, sogenanntes Chromrot, ganz oder teilweise übergeführt wird. Das **Chromrot** enthält 1 Molekül Chromsäure, 2 Moleküle Bleihydroxyd, $CrO_4(PbOH)_2$. Die im Handel befindlichen Chromrote haben sehr verschiedene Farbennuancen, welche aber weniger von der Zusammensetzung als von der verschiedenen Struktur und Lagerung der kleinsten Teilchen herrührt. Schon durch Reiben wird die Farbe des Chromrots in Chromorange verändert. Das Chromrot geht im Handel auch unter dem Namen Zinnobersalz, Zinnoberimitation und Chromzinnober. Die chromsauren Bleiverbindungen sind ziemlich unbeständige Farben.

Bleisilikate sind in sehr verschiedener Zusammensetzung als Krystallglas, Flintglas, in verschiedenen Glasflüssen für Glas- und Porzellanmalerei in Verwendung. Auch bilden sie einen Bestandteil der gewöhnlichen Thonglasuren. Sie werden erhalten durch Zusammenschmelzen von Sand, Bleioxyd und Pottasche mit ungefährer Zusammensetzung von $7PbO$, $36SiO_2$, $5K_2O$.

Bleisulfid,

Schwefelblei, PbS.

Das Schwefelblei kommt als wichtigstes Bleierz, Bleiglanz, in der Natur vor in Form metallglänzender Oktaëder oder Würfel. Künstlich erhält man es durch Fällen von Bleisalzlösungen mittels Schwefelwasserstoff. In verdünnten Säuren ist es unlöslich. Durch Oxydationsmittel, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, desgleichen schon durch den belichteten Sauerstoff wird es in Bleisulfat verwandelt. Das Bleisulfid ist die Ursache des Schwarzwerdens aller Bleifarben an schwefelwasserstoffhaltiger Luft.

Alle Bleiverbindungen sind sehr giftig; die löslichen besitzen einen süsslichen, adstringierenden Geschmack.

Bleihaltige Farben dürfen nicht zur Herstellung und Umhüllung von Nahrungs- und Genussmitteln verwendet werden, auch nicht zur Herstellung kosmetischer Mittel, z. B. Haarfärbemittel; ausgenommen sind die Glasuren, eingebrannte Farben, Email, in denen das Blei als unlösliches kieselsaures Blei vorhanden ist (s. bei Thonwaren). Desgleichen dürfen bleihaltige Farben nicht zum Anstriche von Kinderspielwaren verwendet werden; ausgenommen hiervon sind bleihaltige Firnisse, bleiweisshaltiger Wachsguss bis zu 1 $^0/_0$, chromsaures Blei in Öl- oder Firnisfarbe. Ess-, Trink- und Kochgeschirre sowie Flüssigkeitsmasse, Konservenbüchsen u. dgl. dürfen nach dem Reichsgesetze vom 25. Juni 1887 nicht 1) ganz oder teilweise aus Blei oder einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile enthaltenden Bleilegierung hergestellt, 2) an der Innenseite mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als ein Gewichtsteil Blei enthaltenden Metalllegierung verzinnt oder mit einer mehr als 10 $^0/_0$ Blei enthaltenden Legierung gelötet sein. Bleihaltiger Kautschuk darf zur Herstellung von Mundstücken für Saugflaschen u. s. w. nicht verwendet werden, ebenso nicht zu Trinkbechern, Spielwaren mit Ausnahme der massiven Bälle. Bleihaltige Kautschukschläuche dürfen nicht zu Leitungen für Bier, Wein oder Essig benützt werden. Metallfolien mit mehr als 1 $^0/_0$ Blei dürfen nicht zum Aufbewahren von Schnupftabak, Kautabak oder Käse dienen. Ebenso dürfen Bleischrote nicht in den damit gereinigten Flaschen bleiben, in welchen Flüssigkeiten aufbewahrt werden.

Bleiverbindungen, mit wasserfreier Soda auf der Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, geben in der Hitze einen citronengelben, beim Erkalten schwefelgelben, vertreibbaren Beschlag und ein weisses, duktiles, oxydierbares Metallkorn. Schwefelwasserstoff fällt aus Bleilösungen schwarzes Bleisulfid, löslich in Salpetersäure, aus welcher Lösung Schwefelsäure weisses Bleisulfat fällt. Letzteres ist leicht löslich in basisch weinsaurem Ammonium. Ätzkalilauge fällt Bleihydroxyd löslich im Überschusse des Fällungsmittels. Salzsäure fällt Chlorblei; chromsaures Kali und Jodkalium erzeugen in Bleisalzlösungen gelbe Niederschläge von chromsaurem Blei bezw. Jodblei.

Zinn.

Stannum.

Atomgewicht: Sn = 119.

Das Zinn ist eines der am längsten bekannten und verarbeiteten Metalle, welches schon von den Phöniziern benützt wurde. Die einzige als Erz in Betracht kommende Zinnverbindung ist der Zinnstein (Zinnoxyd, SnO_2) mit 78,6 % Zinn. In geringer Menge findet sich das Zinn als Zinnkies, SnS_2. Das meiste Zinn kommt von Cornwall in England, der Insel Banca und Billiton in Ostindien, ferner aus Australien. Das wenigste Zinn wird in Deutschland (sächsisches Erzgebirge), Böhmen und Österreich gewonnen. Die Zinnsteinerze werden zuerst aufbearbeitet, um fremde Beimengungen zu entfernen, durch Pochen und Schlemmen. Hierauf wird das auf mechanischem Wege angereicherte Erz geröstet, um Schwefel und Arsenik zu entfernen und die anderen begleitenden Metalle zu oxydieren. Das geröstete Erz wird sodann nochmals geschlemmt und bei Gegenwart von Wolframit mit Soda geschmolzen und das entstandene wolframsaure Natron durch Waschen mit Wasser entfernt und als Nebenprodukt gewonnen. Die so vorbereiteten gereinigten, angereicherten Erze werden in niederen Schachtöfen oder Flammenöfen mit Kohle unter Zuschlag von Flussspat oder Kalk geschmolzen, wobei das Zinn zu Metall reduziert wird. $SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$. Das erhaltene Rohzinn wird durch einen Saigerungsprozess gereinigt. Es wird geschmolzen, hierauf mit einem Holzstab tüchtig umgerührt, wobei sich die fremden Metalle oxydieren. Sodann wird es einige Zeit im flüssigen Zustande erhalten, wobei sich in der oberen Schichte fast chemisch reines Zinn ansammelt, während in der mittleren Schichte weniger reines Zinn, in den unteren Schichten die begleitenden Metalle absetzen. Das Zinn hat eine silberweisse Farbe von hohem Glanze, ist auf dem Bruche krystallinisch, dehnbar, weich, von geringer Festigkeit. Seine Härte liegt zwischen der des Blei's und Goldes. Es hat einen unangenehmen Geruch und Geschmack, ist leicht schabbar, schneidbar, hämmerbar, lässt sich strecken und zu dünnsten Blättchen ausschlagen (Zinnfolien, Stanniol, unechtes Schlagsilber). Erhitzt wird es bei 200° C. spröde, so dass es durch Schlag oder beim Fallen zerspringt. Bei 230° C. schmilzt es und bedeckt sich infolge von Oxydation mit einer grauen Haut (Zinnkrätze) und geht allmählich in Zinnoxyd (Zinnasche) über. Specifisches Gewicht 7,29. Beim Erstarren wird es krystallinisch und giebt beim Biegen das sogenannte, dem Zinn eigentümliche Zinngeräusch, welches durch Reiben der kleinsten Zinnkryställchen hervorgerufen wird. Ist das Zinn vor dem Giessen zu wenig erhitzt, so wird es nach dem Erkalten kaltbrüchig; wurde es

überhitzt, so ist es nach dem Erkalten rotbrüchig. Gegen Luft, Wasser, schwache Säuren und Alkalien ist das Zinn beständig. Löslich ist es in heisser Salzsäure (Zinnchlorür) und konzentrierter heisser Schwefelsäure. Mit Salzsäure angeätzt, erhält es eine blumenartige Oberfläche, sogenanntes geflammtes Zinnblech, Moiré. Sehr verdünnte Salpetersäure löst Zinn ohne Gasentwicklung zu salpetersaurem Zinn (Stanninitrat), während sich gleichzeitig durch Reduktion der Salpetersäure durch den sich entwickelnden Wasserstoff salpetersaures Ammonium bildet. Starke Salpetersäure oxydiert Zinn sehr lebhaft und verwandelt es in ein weisses, unlösliches Pulver von Metazinnsäure. Diese ist in Salpetersäure unlöslich; mit konzentrierter Salzsäure gekocht, wird sie auf Zusatz von Wasser löslich. Aus dieser Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure Metazinnsäure. Das Zinn dient besonders als Gussmaterial. Zur Vermeidung der Oxydation wird beim Schmelzen etwas Phosphorzinn beigefügt.

Es findet vielfache Verwendung, zur Herstellung von Küchen- und Tischgeräten, Tellern, Krügen, von Orgelpfeifen, Destillationsapparaten, zum Verzinnen von Eisen (Weissblech), indem dieses Metall im blanken Zustande in geschmolzenes Zinn getaucht wird. Ferner findet es zur Herstellung von sogenannter Zinnfolie, Stanniol, von Legierungen und den besonders in der Färberei vielfach angewandten Zinnsalzen Verwendung. Aus seinen Lösungen wird Zinn mittels Zink als feiner Metallschlamm gefällt, der nach dem Waschen mit Wasser zu Pulver zerfällt. Dieses Pulver (Zinnniederschlag, Argentine) findet Verwendung zur Herstellung sogenannten unechten Silberpapieres, indem es im nassen Zustande auf Papier aufgetragen, getrocknet und gewalzt wird Aus saurer Lösung erhält man beim Fällen mittels Zink Zinnpulver, welches sich sowohl im feuchten als trockenen Zustande mehr oder weniger leicht oxydiert. Aus alkalischer Lösung fällt dagegen Zink, Zinnpulver, welches sich weder feucht noch trocken an der Luft oxydiert. Das mittels Zink aus verdünnter, neutraler Zinnsalzlösung gefällte und gewaschene Zinnpulver ist nach dem Trocknen unschmelzbar und verbrennt an der Luft wie Zunder. Es rührt dies daher, dass dieses Zinnpulver durch Oxydation teilweise in Zinnoxydul übergeht, welches sich zwischen die Zinnteilchen lagert und das Zusammenschmelzen derselben verhindert. Je nachdem das Zinn aus verschiedenen Lösungen mittels Zink gefällt ist, erhält man Zinnpulver von sehr verschiedener Struktur. Reinstes Zinnpulver erhält man durch Fällen einer stark alkalischen Zinnoxydulkalilösung, welche etwas Cyankalium enthält, mittels Zink.

Zinnlegierungen: I. **Weichlote** (auch Schnellote, Zinnlote oder Weisslote genannt). Diese bestehen aus weichen, leichtflüssigen Metallen oder Legierungen und besitzen keine grosse Festigkeit. Sie sind infolge ihrer leichten Schmelzbarkeit sehr leicht und bequem zu handhaben. Man verwendet Zinn, Zinnblei oder Zinnblei-Wismuthlegierungen. Reines Zinn wird nur bei Gegenständen aus reinem Zinn verwendet. Der Bleizusatz macht das Lot schwerer schmelzbar, aber billiger. Wismuthzusatz erniedrigt den Schmelzpunkt. Die Weichlote sind angewendet bei niederschmelzenden Metallen, z. B. Zinnblei, Britanniametall, Weissblech u. s. w. Bei Herstellung dieser Lote werden die Metalle in einem Graphittiegel bei möglichst niederer Temperatur zusammengeschmolzen, mit einem eisernen Stab gut durcheinander gerührt und in eisernen Formen in Stangen gegossen. Als Wärmequelle für das Flüssigmachen des Lotes dient der Lötkolben.

Zinnlote, sogenannte feine oder schwache Schnelllote zum Löten von Blei, Zinn, Zink, Weissblech, ebenso, wenn von einer besonderen Festigkeit abgesehen werden kann, für Kupfer und Messing und ähnliche Legierungen:

10 Teile Zinn, 4 Teile Blei, Schmelzpunkt 181° C. ⎫
10 „ „ 5 „ „ „ 185° C. ⎬ schwache Schnelllote.
10 „ „ 6 „ „ „ 190° C. ⎭
10 „ „ 10 „ „ „ 200° C. ⎫ feine Schnelllote.
10 „ „ 15 „ „ „ 223° C. ⎭

Billiges Weich- oder Schnelllot für Blei, Zink, Kupfer, Messing: 10 Teile Zinn, 20 Teile Blei. Schmelzpunkt 240° C.

Leicht schmelzbares Zinngiesser- oder Wismuthlot:
2 Teile Zinn, 1 Teil Blei, 1 Teil Wismuth ⎫
3 „ „ 4 „ „ 2 „ „ ⎬ Schmelzpunkt 130—160° C.
2 „ „ 2 „ „ 1 „ „ ⎭

Sickerloth. 10 Teile Blei und 10 Teile Zinn werden zusammengeschmolzen, gut gemischt, dann bis zum Beginn des Erstarrens stehen gelassen, darauf das noch flüssige (das leichtflüssige und leicht schmelzbare Sickerlot) abgegossen.

Lot für die Innenseite von Ess-, Trink- und Kochgeschirren, sowie von Flüssigkeitsmassen: 90 Teile Zinn und 5 bis höchstens 10 Teile Blei.

Anmerkung. Nach § 1 des Gesetzes vom 25. Juni 1887 dürfen Ess-, Trink- und Kochgeschirre, sowie Flüssigkeitsmasse nicht mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metalllegierung gelötet sein.

Gelbfärben von Weichloten. Wenn Messing oder Kupfer weich gelötet wird, so sticht die weisse Farbe des Lotes unangenehm von der Messingfarbe ab. Man färbt dann die Lötstelle auf folgende Weise: Eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol (10 Teile Kupfervitriol, 35 Teile Wasser) wird auf die Lötstelle gebracht und mit einem Eisendraht berührt. Die Stelle wird hierdurch verkupfert (siehe auch Seite 381).

Argentin = Zinnniederschlag, fein verteiltes präcipitiertes Zinn.
Argentinemetall, 85, 5 % Zinn, 14, 5 % Antimon.
Britanniametall für Blech, 92 % Zinn, 6 % Antimon, 2 % Kupfer.
„ „ gegossene Löffel, 88,4 % Zinn, 8,7 % Antimon, 2,9 % Kupfer, oder: 92,5 % Zinn, 4,5 % Antimon, 3 % Kupfer.
„ oder 2 Teile Kupfer, 6 Teile Zink, 21 Teile Antimon, 175 Teile Zinn.
Die ersten 3 Metalle werden zusammengeschmolzen, das Zinn für sich geschmolzen und zugesetzt.
Legierung für Metallsärge, 40 Zinn, 45 Blei, 15 Kupfer.
„ **weisse, für Statuenguss**, 1 Kupfer, 8 Zinn, 1 Eisen.
„ für weisse Tischklingeln, 800 Zinn, 17 Kupfer, 5 Wismuth, oder 7 Zinn, 1 Antimon.
Phosphorzinn (mit 9 % Phosphor), durch Zusammenschmelzen von Zinn und Phosphor erhalten.
Quéns-Metall, 9 Zinn, 1 Blei, 1 Antimon, 1 Wismut.
Silberähnliche Legierungen, Warne-Metall: 10 Zinn, 7 Nickel, 7 Wismuth, 8 Kobalt. Trabock-Metall: 87,5 Zinn, 5,3 Nickel, 5 Antimon, 2 Wismuth.
Weissmetall, 90 Zinn, 3 Kupfer, 7 Antimon.
Weissguss für Zapfenlager, 85 Zinn, 10 Antimon, 5 Kupfer, oder: 42 Zinn, 16 Antimon, 42 Blei, auch: 72 Zinn, 26 Antimon, 2 Kupfer, oder: 81 Zinn, 12,5 Antimon, 6,5 Kupfer.
Zinn, spec. Gew. 7,29, Schmelzpunkt 235° C., Schwindmass 1/147.
Zinnbleilegierungen, Bleigehalt und specifisches Gewicht:

% Blei	sp. Gew.	% Blei	sp. Gew.	% Blei	sp. Gew.	% Blei	sp. Gew.
0	7,290	14	7,677	28	8,105	42	8,584
1	7,316	15	7,706	29	8,137	43	8,621
2	7,342	16	7,735	30	8,169	44	8,658
3	7,369	17	7,764	31	8,202	45	8,695
4	7,396	18	7,794	32	8,235	46	8,732
5	7,423	19	7,824	33	8,268	47	8,770

% Blei	sp. Gew.	% Blei	sp. Gew.	% Blei	sp. Gew.	% Blei	sp. Gew.
6	7,450	20	7,854	34	8,302	48	8,808
7	7,477	21	7,885	35	8,336	49	8,846
8	7,505	22	7,916	36	8,379	50	8,884
9	7,533	23	7,947	37	8,405	60	9,299
10	7,562	24	7,978	38	8,440	70	9,736
11	7,590	25	8,009	39	8,476	80	10,225
12	7,619	26	8,041	40	8,512	90	10,767
13	7,648	27	8,073	41	8,548	100	11,370

Zinnmonooxyd,
Stanooxyd, Zinnoxydul, SnO.

Das Zinnoxydul bildet ein schwarzbraunes Pulver und entsteht beim Erhitzen des Zinnoxydulhydrates, $Sn(OH)_2$, in einer Kohlensäureatmosphäre. Auch beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Zinnoxydulkali scheidet sich das Zinnoxydul in Krystallen ab.

Zinnoxydulhydrat,
Stannohydroxyd, $Sn(OH)_2$,

entsteht beim Versetzen einer Zinnchlorürlösung mit Natriumkarbonat oder mit Ätzkalilösung. Ist die Zinnsalzlösung und die Alkalilösung konzentriert, so scheidet sich zuerst Stannohydroxyd aus, welches aber nach kurzer Zeit durch Wasserverlust in schwarzes Zinnoxydul übergeht. Im Überschuss von Kali- und Natronlauge ist das Zinnhydroxyd leicht löslich. Beim längeren Stehen, schneller beim schnellen Einkochen scheidet sich das Zinn als feinstes Krystallpulver ab, während zinnsaures Natrium gelöst bleibt (SnO_3K_2). Mit verdünnten Säuren bildet das Hydroxyd Salze. Aus alkalischer Zinnlösung fällt Zink im kompakten Zustande nur bei stark überschüssigem Alkali Zinn aus. Alkalische Zinnlösung ist ein starkes Reduktionsmittel. Wismuthoxydlösungen werden durch dieselbe zu schwarzem Wismuthoxydul reduziert.

Das Zinnhydroxyd dient als Körper für viele Farbstoffe, z. B. Kochenille, Kampeche, mit welchen es violette und rote Lackfarben bildet.

Zinndichlorid,
Stannochlorid, Zinnchlorür, Zinnsalz, Stannum chloratum, $SnCl_2 + 2H_2O$.

Das Zinnchlorür erhält man durch Auflösen von Zinn in heisser Salzsäure und beim Krystallisieren der Lösung in Gegenwart von überschüssigem Zinn. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, wird dann wasserfrei, fest und schmilzt dann wieder bei 250° C. Bei 620° C. siedet es und kann destilliert werden. Es enthält 52,5 % Zinn. Mit Wasser übergossen, oder die salzsaure Lösung desselben mit viel Wasser versetzt, trübt es sich milchig, indem es sich in basisches Zinnchlorür und Salzsäure zersetzt. $SnCl_2 + H_2O = SnClOH + HCl$. Beim Herstellen von Zinnchlorürlösungen

muss daher immer salzsäurehaltiges Wasser angewandt werden. An der Luft oxydiert es sich und geht dabei teils in Zinnoxychlorür teils in Zinnchlorid über. Das Zinnchlorür ist wie alle Stannosalze ein starkes Reduktionsmittel. Eine Zinnchlorürlösung absorbiert Sauerstoff unter Bildung von Zinntetrachlorid und Ausscheidung von basischem Zinnchlorür. $3SnCl_2 + O + H_2O = 2SnClOH + SnCl_4$. Zinnchlorürlösung reduziert Eisenoxyd-, Manganoxyd-, Kupferoxydsalze (daher benützt zur Entfernung von Rostflecken), Quecksilber-, Silber-, Gold- und Arsenlösungen (Bettendorf's Arsenprobe) werden zu Metall reduziert. Aus Cyangoldlösungen scheidet alkalische Zinnchlorürlösung beim Kochen Gold aus. Mit Alkalichloriden bildet das Zinnchlorür Doppelsalze. $SnCl_2 + KCl$.

Das Zinnsalz findet besonders in der Färberei als Beizmittel, zur Herstellung von Lackfarben, z. B. Karminlack, eine ausgedehnte Anwendung, desgleichen in der Wollfärberei in Verbindung mit Oxalsäure. Indem sich hierbei das oxalsaure Zinnoxydul oxydiert, wird Oxalsäure frei, während das gebildete Zinnoxyd niederfällt und den Farbstoff fixiert.

Zinnsulfür,

Stannosulfid, SnS,

erhält man durch Fällen einer Zinnoxydulsalzlösung mit Schwefelwasserstoff als dunkelbraunen, amorphen Niederschlag, ebenso durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel. In Salzsäure ist das Zinnsulfür löslich, in Schwefelalkalien unlöslich, wird aber löslich bei Zugabe von Schwefel, indem das Zinnsulfür in Zinnsulfid übergeht, welches in Schwefelalkalien löslich ist.

Zinntetrachlorid,

Stannichlorid, Zinnchlorid, $SnCl_4$.

Zinnchlorid erhält man, wenn man in geschmolzenes Zinn Chlor leitet und das entstehende flüchtige Zinnchlorid in einer gekühlten Vorlage auffängt. $Sn + 4Cl = SnCl_4$. Desgleichen bildet sich Zinnchlorid beim Behandeln von Zinnchlorür mit Chlor, beim Lösen von Zinn in Königswasser. Zinnchlorid bildet eine stark rauchende, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,278, welche bei 114° C. siedet. Mit wenig Wasser verbindet sich das Zinnchlorid zu einem krystallinischen Salze von der Zusammensetzung $SnCl_4 + 3H_2O$ (Zinnbutter), mit mehr Wasser giebt es eine klare Lösung. Mit heissem Wasser zersetzt sich das Zinnchlorid in Salzsäure und Metazinnsäure, worauf seine Anwendung in der Färberei beruht. $SnCl_4 + 3H_2O = H_2SnO_3 + 4HCl$. Zinnchlorid löst leicht Schwefel, Phosphor und Jod. Mit Alkalichloriden bildet es Doppelsalze, von denen das Ammoniakdoppelsalz in der Färberei vielfach angewandt wird. $SnCl_4 + 2NH_4Cl$ (Pinksalz mit 32,1 % Zinn). Leitet man Salzsäure in eine konzentrierte Lösung von Zinnchlorid, so erhält man Zinnchloridwasserstoffsäure. $SnCl_6H_2 + 6H_2O$. Das Zinnchlorid des Handels, eine weisse Salzmasse, ist

meistens Zinnchloridnatrium, $SnCl_4 + 2NaCl$, auch Zinnkomposition genannt.

Das Zinnchlorid findet Anwendung in der Färberei, besonders Alizarinfärberei, in der Karminfabrikation u. s. w. Auch dient es als Reagens auf Harzöle.

Zinnoxyd,

Zinndioxyd, Stannioxyd, Zinnsäureanhydrid, SnO_2.

Das Zinnoxyd kommt in der Natur reichlich als Zinnerz, sogenannter Zinnstein, vor. Man erhält es beim Erhitzen des Zinns an der Luft. Es ist unschmelzbar, unlöslich in Säuren und Alkalien. Mit letzteren geschmolzen bildet es lösliche zinnsaure Salze, z. B. Na_2SnO_3.

Das Zinnoxyd, ein weisses, schweres Pulver, wird verwendet in der Emailfabrikation, ferner zum Polieren von Marmor, Glas und Steinmaterialien.

Zinnsäure und Metazinnsäure, SnO_3H_2. α-Zinns.

Aus den zinnsauren Salzen wird durch verdünnte Säuren Zinnsäure als weisser Niederschlag gefällt, leicht in konzentrierter Salpetersäure, Salzsäure und Alkalien löslich. Beim Aufbewahren unter Wasser wird dieselbe in Säuren und den genannten Lösungsmitteln unlöslich. Diese unlösliche Modifikation der Zinnsäure führt den Namen Metazinnsäure. Dieselbe entsteht auch bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Zinn als weisses unlösliches Pulver (quantitative Bestimmung von Zinn in Legierungen). Die Salze der Zinnsäure heissen Stannate, z. B. Natriumstannat, $SnO_3Na_2 + 3H_2O$. Die Salze sind beständig, und das genannte Salz findet als sogenanntes Präpariersalz in der Färberei und Kattundruckerei vielfach Anwendung. Technisch wird es erhalten durch Schmelzen von Zinnstein mit Natriumhydroxyd. Beim Erhitzen geht Zinnsäure in Zinnoxyd, d. i. Zinnsäureanhydrid, über. In diesem Zustande ist es in keinem Lösungsmittel löslich. Nur beim Schmelzen mit Alkalien geht es wieder in lösliches Stannat über. Metazinnsäure mit Kalilauge erhitzt, bildet Kaliummetastannat.×) Durch schmelzende Alkalien wird die Metazinnsäure in die gewöhnliche Zinnsäure übergeführt. Letztere liefert beim Kochen mit Salzsäure Metazinnchlorid. (Dasselbe geht auch bei längerem Stehen vor sich.)

Zinndisulfid,

Stannisulfid, Schwefelzinn, SnS_2.

Das Zinnsulfid erhält man beim Fällen von Zinnoxydsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff als gelben Niederschlag, welcher in verdünnten Säuren unlöslich ist, dagegen von Schwefelalkalien in sulfozinnsaure Salze übergeführt wird, z. B. $SnS_3(NH_4)_2$. Konzentrierte Salpetersäure führt Zinnsulfid in Metazinnsäure über. In Gestalt glänzender, krystallinischer Gruppen erhält man das Zinnsulfid durch Erhitzen einer

×) $Na_2Sn_5O_{11}$; $K_2Sn_5O_{11}$
β-Stannat β-Stannat

Mischung von Zinn, Schwefel und Salmiak. In dieser Form wird das Schwefelzinn als sogenanntes Musivgold zum Bronzieren u. dgl. vielfach benützt.

Zinnhaltige Farben dürfen zur Herstellung und Umhüllung von Nahrungs- und Genussmitteln nicht verwendet werden, ebenso nicht zu kosmetischen Mitteln; ausgenommen sind das Zinnoxyd und in Glas, Glasuren oder Email eingebrannte Farben, sowie die Zinnlegierungen. Zinnhaltige Konserven können gesundheitsschädlich wirken.

Zinnverbindungen mit wasserfreier Soda gemischt, auf der Kohle in der Reduktionsflamme geschmolzen, geben einen in der Hitze gelben, beim Erkalten weissen, nicht flüchtigen Beschlag und weisse, duktile, leicht oxydierbare Metallflitter. Aus Zinnlösungen fällt Zink Zinn in Form eines Schwammes. Das Zinn zeigt gegen Reagentien ein verschiedenes Verhalten, je nachdem es in der Oxydul- oder in der Oxydverbindung vorliegt. In der Lösung von Stannosalzen erzeugt Ammoniak sowie Ätzalkalienlösungen einen weissen Niederschlag, löslich im Überschusse der fixen Alkalien. Die Lösung enthält Stannit. Die Stannosalze fällen aus Quecksilberchlorid zuerst Quecksilberchlorür, bei weiterem Zusatze metallisches Quecksilber. Schwefelwasserstoff fällt Stannolösungen durch Bildung von braunem Stannosulfid, unlöslich in einfach, löslich in mehrfach Schwefelalkalien. Die Stannisalze geben auf Zusatz von Alkalien einen weissen Niederschlag von Stannihydroxyd, löslich im Überschusse des Fällungsmittels, zu zinnsaurem Salze (Stannat). Schwefelwasserstoff erzeugt in Stannisalzen einen gelben, in Schwefelammonium leicht löslichen Niederschlag von Zinnsulfid.

Anhang. Verzinnen von Metallen. Viele Metalle erhalten zum Schutze einen Zinnüberzug. Derselbe wird auf verschiedene Weise hergestellt, entweder durch Überziehen der blanken Metalle mit geschmolzenem Zinn, durch Ansieden oder auf galvanischem Wege. Kupfer und Schmiedeisen werden bis zum Schmelzen des Zinns erhitzt, hierauf das geschmolzene Zinn darauf gegeben, und das Metall mit einem Büschel Werg, das mit Salmiak, Kolophonium (zur Desoxydation) bestreut ist, auf der Oberfläche der Metalle durch Reiben verteilt. Gebeiztes Eisenblech wird zuerst in geschmolzenen Talg, dann in geschmolzenes Zinn eingetaucht. Messinggegenstände werden im sogenannten Zinnsud oder Weisssud verzinnt (Zinngranalien, Weinstein und Wasser). Zur galvanischen Verzinnung dient am besten eine verdünnte Lösung von Zinnchloridammonium (Pinksalz). Aus verzinntem Eisen (Weissblechabfällen), welches ca. 4—8 % Zinn enthält, wird das Zinn auf verschiedene Weise, teils chemisch, teils elektrolytisch wieder gewonnen. So werden z. B. die Bleche als Anoden in verdünnte Schwefelsäure gehängt, wobei sich dann auf einer Kupferkathode das Zinn metallisch niederschlägt.

$SnS_2 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2SnS_3$

$SnS + (NH_4)_2S + S \rightarrow$

Wismuth.

Bismuthum.

Atomgewicht: Bi = 208.

Das Wismuth findet sich in der Natur in verhältnismässig geringer Menge, und zwar hauptsächlich gediegen, als Wismutherz (Sachsen, Böhmen, Baden, Hessen, England, Norwegen, Schweden, Bolivia), ferner mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz, Schwefelwismuth, Bi_2S_3, mit 81,2 % Wismuth, und Wismuthocker, Wismuthoxyd, Bi_2O_3, mit 89,7 % Wismuth. Letztere Erze haben dieselben Fundstätten wie das Wismutherz. Aus dem Wismutherze wird das Wismuth teils durch sogenanntes Ausseigern, d. i. Erhitzen in schief liegenden Röhren erhalten, wobei das Wismuthmetall in geschmolzenem Zustande einfach abfliesst, teils werden die Wismutherze geröstet und unter Zusatz von Eisen und Kohle verschmolzen. Unter der sich bildenden Schlacke entstehen 2 Schichten, von welchen die untere aus reinem Wismuth besteht, welche abgelassen wird. Auch aus der beim Abtreiben des wismuthhaltigen Bleis erhaltenen Wismuthglätte erhält man durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Wasser Wismuthoxychlorid, welches mit Soda und Kohle geschmolzen, zu Wismuth reduziert wird. Das so erhaltene Wismuth ist nicht rein genug und wird durch Seigern und Schmelzen mit Salpeter gereinigt. Das Handelswismuth enthält meist Arsen, Antimon, Blei, Silber, Kupfer und Eisen, z. B. 94,103 Wismuth, 2,621 Antimon, 0,29 Arsen, 1,914 Kupfer, 0,43 Schwefel. Arsenhaltiges Wismuth wird von Arsen befreit, indem es in gepulvertem Zustande in Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewichte eingetragen wird. Es scheidet sich dann Wismutharseniat ab. Die Lösung ist nahezu arsenfrei. Das Wismuth ist ein rötlich-weisses Metall, sehr brüchig und spröde, leicht zu pulvern. Das specifische Gewicht ist 9,9; Schmelzpunkt 267° C. In der Weissglut ist es flüchtig und destilliert. Bei mittlerer Temperatur wird es an der Luft nicht verändert, erhitzt verbrennt es zu Wismuthoxyd, Bi_2O_3. Das Wismuth ist leicht löslich in konzentrierter Salpetersäure und Königswasser, schwierig löslich in konzentrierter heisser Schwefelsäure, unlöslich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. Mit anderen Metallen, besonders mit Blei, Zinn und Cadmium, bildet das Wismuth Legierungen, deren Schmelzpunkt weit unter demjenigen der einzelnen Metalle liegt. Diese Legierungen sind für die Technik von grosser Wichtigkeit.*)

*) **Wismuthlegierungen, leichtflüssige:**
Nach Rose: 2 Teile Wismuth, 1 Teil Blei, 1 Teil Zinn, Schmelzpunkt 93,75.
„ Newton: 8 Teile Wismuth, 5 Teile Blei, 3 Teile Zinn, Schmelzpunkt 94,5.

Wismuthoxydul, BiO,

wird als schwarzer Niederschlag erhalten durch Kochen einer alkalischen Wismuthlösung mit Traubenzucker, ebenso durch Versetzen einer Wismuthlösung mit alkalischer Zinnchlorürlösung. $2Bi(OH)_3 + Sn(ONa)_2 = Bi_2O_2 + 3H_2O + SnO_3Na_2$.

Wismuthoxyd,

Bismuthum oxydatum, Bi_2O_3.

Wenn Wismuth an der Luft stark erhitzt wird, verbrennt es zu Wismuthoxyd, welches ein gelbbraunes Pulver darstellt. Ebenfalls erhält man es durch Glühen von salpetersaurem Wismuth und von Wismuthhydroxyd. In Wasser, Alkohol und Alkalien ist es unlöslich. Es findet Anwendung in Verbindung mit Borsäure, mit Kieselsäure zur Herstellung optischer Gläser, ferner in der Porzellanmalerei als Fluss beim Auftragen des Goldes und Silbers, welche mit $^1/_{12}$—$^1/_{15}$ basisch salpetersaurem Wismuth vermischt, mit Lavendelöl aufgetragen und dann eingebrannt werden.

Nach Wood: 7 Teile Wismuth, 6 Teile Blei, 1 Teil Cadmium, Schmelzpunkt 82° C.

„ „ 7—8 Teile Wismuth, 4 Teile Blei, 2 Teile Zinn, 1—2 Teile Cadmium, Schmelzpunkt 65—71.

„ „ Schmelzpunkt 130—140° C., 30 Teile Cadmium, 15 Teile Blei, 60 Teile Zinn.

„ „ Schmelzpunkt 65—70° C., 30 Blei, 60 Wismuth, 15 Zinn, 15 Cadmium.

„ d'Arcet: 8 Wismuth, 5 Blei, 3 Zinn, Schmelzpunkt 94,5.

Blei	Zinn	Wismuth	Schmelzpunkt
1	1	1	126
2	2	1	145
3	3	1	155
4	4	1	160

Leichtflüssige Legierungen für Sicherheitsverschlüsse an Dampfkesseln u. s. w.

Wismuth	Blei	Zink	Schmelzpunkt	= Atmosphär. Druck
8	5	3	100	1
8	8	4	113,3	1,5
8	8	3	123	2
8	10	8	130	2,5
8	12	8	132	3
8	16	14	143	3,5
8	16	12	146	4
8	22	24	154	5
8	32	36	160	6
8	32	28	166	7
8	30	24	172	8

Münzabgussmetall 60 Bi, 130 Pb, 30 Sn.

Clichémetall für Holzschnitte, Gips, Thon, Schwefel. Formen: 50 Bi, 30 Pb, 20 Sn, 60 Blei, 10 Sb.

Schnelllote (geben keine dauerhafte Lötung.)

1 Wismuth	1 Blei	1 Zinn	Schmelzpunkt 124° C.
1 „	2 „	2 „	„ 145° C.
1 „	3 „	3 „	„ 255° C.
1 „	4 „	4 „	„ 260° C.

Lot für Orgelbauer 20 Bi, 10 Pb, 10 Sn.

Zum Ausbessern von Metallguss 10 Bi, 30 Sb, 80 Pb.

Wismuthhydroxyd, $Bi(OH)_3$.

Wismuthhydroxyd erhält man beim Fällen von Wismuthsalzlösungen mit Ammoniak oder Alkalien.

Wismuthchlorid,

Bismuthum chloratum, $BiCl_3$.

Lässt man Chlor auf fein gepulvertes Wismuth einwirken oder löst man Wismuth in Königswasser, so erhält man Wismuthchlorid als eine weisse krystallinische Masse, zerfliesslich, welche in wenig Wasser sich löst, durch viel Wasser aber in Wismuthoxychlorid zersetzt wird. $BiCl_3 + H_2O = BiClO + 2HCl$. Das

Wismuthoxychlorid,

Bismuthum sub- oder oxychloratum,

dient in der Kosmetik zu Haarfärbemitteln, Schminken, Crêmen u. s. w.

Wismuthjodid,

Bismuthum jodatum, BiJ_3.

Diese Verbindung wird erhalten durch Sublimation eines Gemisches von 20 Teilen Jod, 35 Teilen Wismuth. Es bildet braune Krystalle, welche durch kochendes Wasser in Wismuthoxyjodid zersetzt werden, $BiOJ$. Letzteres findet medizinische Verwendung.

Wismuthnitrat,

Bismuthum nitricum, $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$.

Dieses Salz erhält man durch Lösen von Wismuth oder Wismuthoxyd in Salpetersäure. $2Bi + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 4H_2O + 2NO$. Um das Wismuthnitrat aus käuflichem arsenhaltigen Wismuth arsenfrei zu erhalten, werden z. B. 100 g Wismuth mit 50 g Natriumnitrat zur Rotglut erhitzt. Nachdem das Wismuth oxydiert ist, wird es mit einer Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 250 g Wasser ausgekocht zur Entfernung der Arsen- und Antimonverbindungen. Das hinterbleibende Wismuthoxyd wird in einem Gemische von 140 ccm konzentrierter Salpetersäure und 200 ccm Wasser gelöst und zur Krystallisation eingedampft. Man erhält so farblose, trikline Prismen, welche in wenig Wasser sich klar lösen, durch viel Wasser aber in basische Salze von je nach den Fällungsbedingungen verschiedener Zusammensetzung zersetzt werden, während ein saures Salz in Lösung bleibt. Je neutraler die Lösung, desto mehr basisches Salz fällt aus. Das basische Salz hat meist die Zusammensetzung $Bi(NO_3)_3 Bi(OH)_3$ mit einem Gehalte von 79—82 % Wismuthoxyd.

Basisch salpetersaures Wismuth,

Bismuthum subnitricum, Magisterium Bismuthi.

Die basischen Wismuthsalze sind unlöslich in Weinsäure und sauren weinsauren Salzen (Unterschied von Antimonverbindungen), löslich aber in basisch weinsaurem Ammonium. Infolge der Zersetzlichkeit des Wismuthnitrates durch Wasser löst man das Salz in salpetersäurehaltigem Wasser. Beim Erhitzen zerfällt das Salz in Salpetersäure und Wismuthoxyd.

Das basisch salpetersaure Wismuth findet vielfach Verwendung in der Medizin, in der Technik zur Vergoldung und Versilberung, in der Kosmetik zu Schminken und besonders zu Haarfärbemitteln, deren Anwendung, da das Wismuth nicht giftig ist, unbedenklich ist, weiteres in der analytischen Chemie u. s. w.

Wismuthsäure, BiO_3H,

entsteht als roter Niederschlag beim Leiten von Chlor durch konzentrierte Kalilauge, in welcher Wismuthhydroxyd suspendiert ist. Beim Erhitzen geht die Wismuthsäure in Wismuthpentoxyd, Bi_2O_5, über.

Schwefelwismuth,

Wismutsulfid, Bi_2S_3, Bismuthum sulfuratum,

kommt in der Natur als Wismuthglanz vor und wird erhalten durch Fällen einer Wismuthsalzlösung mit Schwefelwasserstoff, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in warmer Salpetersäure, unlöslich in Schwefelammonium.

Wismuthverbindungen mit wasserfreier Soda gemischt, auf der Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, geben heiss einen orange-, kalt einen citronengelben nicht flüchtigen Beschlag und ein rötlich weisses, sprödes, oxydierbares Metallkorn. Alkalien fällen aus Wismuthsalzlösungen weisses, im Überschusse des Fällungsmittels unlösliches Wismuthhydroxyd, $Bi(OH)_3$, welches in der Wärme in das Metahydrat, $BiOOH$, übergeht. Karbonate fällen basisches Karbonat. Schwefelwasserstoff fällt aus Wismuthsalzen schwarzes Schwefelwismuth. Alkalische Zinnchlorürlösung fällt schwarzes Wismuthoxydul. Wismuthsalze werden durch viel Wasser ähnlich den Antimonsalzen in weisse, unlösliche basische Salze zersetzt, welche in Weinsäure nicht löslich sind.

Germanium.

Germanium.

Atomgewicht: Ge = 72,3.

Das Germanium wurde von Cl. Winkler in einem seltenen Freiburger Silbererze, dem Argyrodit, $GeS_2.3Ag_2S$ entdeckt.*) Das metallische Germanium erhält man durch Reduktion des Dioxydes, GeO_2, im Wasserstoffstrom oder vermittelst Kohle als ein dunkelgraues Pulver, welches gegen 900° schmilzt und beim Erstarren in grauweissen, glänzenden Oktaëdern krystallisiert. Sein spec. Gew. beträgt 5,5. In Chlorgas verbrennt es bei gelindem Erhitzen mit bläulichem Licht zu Germaniumtetrachlorid, $GeCl_4$, das eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit vom Siedep. 86° vorstellt. Beim Erhitzen in trockenem Chlorwasserstoff liefert es, (analog dem Silicium) — das Germaniumchloroform, $GeHCl_3$, eine bewegliche Flüssigkeit, die gegen 72° siedet. An der Luft verbrennt es unter Bildung weisser Dämpfe zu Germaniumoxyd, GeO_2, Germaniumsäureanhydrid, Germanioxyd, ein feuerbeständiges weisses Pulver. Von diesem leiten sich ab die Germanisalze, GeX_4; aus deren stark angesäuerten Lösungen fällt Schwefelwasserstoff das Germaniumsulfid, GeS_2, als weissen, voluminösen Niederschlag, der in Säuren unlöslich, in Wasser aber leicht löslich ist. Durch Glühen von Germaniumsäure, $Ge(OH)_4$ oder $GeO(OH)_2$, im Kohlensäurestrom entsteht das schwarzgraue, pulverförmige Germaniumoxydul, GeO, Germanooxyd.

2. Schwerer schmelzbare Schwer-Metalle.

Kupfer, Silber, Gold.

Kupfer.

Cuprum.

Atomgewicht: Cu = 63,5.

Das Kupfer war bereits den Alten**) bekannt und hat seinen Namen von seinem damaligen Hauptfundorte, der Insel Cypern. Es findet sich in verhältnismässig grosser Menge auf der Erde, und zwar in bedeutender Menge gediegen (Nordamerika, Brasilien, Australien und im Ural), in grösserer Menge in Erzen, hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel und Sauer-

*) Die Existenz und die Eigenschaften des Germaniums waren von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems als Ekasilicium vorausgesagt worden.

**) Wenige Metalle sind den Menschen solange bekannt und Gegenstand der Bearbeitung gewesen wie das Kupfer. So bestanden die Waffen der Griechen Trojas aus Kupfer, ebenso deren Münzen, Bildsäulen und Schmucksachen. Das alte Bronzmetall besteht aus ca. 90 % Cu und 10 % Sn.

stoff.*) Die wichtigsten Erze sind: der weit verbreitete Kupferkies, $Cu_2SFe_2S_3$, mit 34,4 % Kupfer, der Kupferglanz, Cu_2S, mit 79,9 % Kupfer (Schlesien, Sachsen, Thüringen, Westfalen, Hessen, Siebenbürgen, Ural, Cornwall), das Buntkupfererz, $3Cu_2SFe_2S_3$, mit 55,7 % Kupfer, ferner kupferhaltige Eisenkiese, Kupferschiefer und die oxydischen Erze, so das rote Kupfererz, Cu_2O, mit 88,8 % Kupfer (Siegen, Cornwall), Malachit, $CuCO_3Cu(OH)_2$, mit 57,3 % Kupfer (Ural), Kupferlasur, $2CuCO_3Cu(OH)_2$, mit 55,2 % Kupfer (Ungarn, Frankreich, Sibirien, England, Böhmen, Pensylvannien, Australien), Attakamit, $CuCl_2 3CuOH_2O$, mit 59,5 % Kupfer. Die oxydischen Erze sind sekundär durch Oxydation der geschwefelten Kupferverbindungen entstanden. Die Kupfergewinnung erfolgt zum grössten Teile durch Verhüttung auf trockenem Wege, zum kleineren Teile auf nassem Wege. Das meiste Kupfer liefert Amerika, Spanien und Deutschland. Bei der trockenen Verhüttung ist zu unterscheiden die Verarbeitung der oxydischen Erze und der geschwefelten Erze. Die ersteren werden einfach mit Kohle im Schachtofen verschmolzen, wobei zur Verschlackung vorhandener Kieselsäure natürliche eisenoxyd- und kalkhaltige Zuschläge gemacht werden. $Cu_2O + C = Cu_2 + CO$. Aus den geschwefelten Erzen, welche auch stets Schwefelkies (Schwefeleisen) enthalten, wird das Kupfer auf ziemlich umständliche Weise erhalten. Alle diese Prozesse beruhen darauf, dass das Kupfer grössere Verwandtschaft zum Schwefel besitzt als das Eisen, letzteres aber eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Kupfer, dass ferner das Eisenoxyd sich lieber mit der Kieselsäure verbindet als das Kupferoxyd, und dass Schwefelkupfer und Kupferoxyd beim Schmelzen sich in Kupfer und Schwefeldioxyd umsetzen. Hierzu sind die verschiedensten Verfahren im Gebrauche. Im allgemeinen werden die Schwefelerze zuerst geröstet, wobei ein Teil des Schwefels zu Schwefeldioxyd verbrennt (Verwendung des Schwefeldioxyds zur Herstellung von Schwefelsäure (Schwefelsäurefabriken) und ein Gemenge von Kupferoxyd und Schwefeleisen zurückbleibt. Indem dieses in Schachtöfen geschmolzen wird, erhält man den sogenannten Rohstein mit 35—40 % Kupfer. $3Cu_2SFe_2S_3 + 21O = 6CuO + 5FeS + FeO + 7SO_2$; $6CuO + 5FeS = 3Cu_2S + FeS$ (Rohstein) $+ 4FeO + SO_2$. Hierauf wird der Rohstein abermals geröstet, das Röstprodukt geschmolzen, und das sogenannte schwarze Kupfer erhalten. $3Cu_2SFeS + 9O = 3Cu_2O + FeS + 3SO_2$;

*) Während in Europa das Kupfer vorwiegend nur als Schwefelverbindung und den aus diesen entstandenen Sauerstoffverbindungen vorkommt, tritt dasselbe in Amerika in grossen Lagern gediegen auf. Die Lager in den Vereinigten Staaten am Lake Superior sind die wichtigsten Kupferbergwerke der Erde. Ausserdem sind noch grosse Kupferbergwerke Amerikas in Montane (Anaconde Mine) und die von Arizona. Das durch Bohrmaschinen oder Sprengbetrieb gewonnene Gestein wird ohne jede Scheidung in Pochwerke befördert, dann erst aufbearbeitet und in Flammenöfen verschmolzen.

$3Cu_2O + FeS = 3Cu_2 + FeO + SO_2$. Das entstandene Eisenoxydul wird durch quarzhaltige Zuschläge verschlackt, d. h. in leicht schmelzbares kieselsaures Eisenoxydul übergeführt. Aus kupferarmen Erzen erhält man das Kupfer auf nassem Wege. Hierbei werden die Schwefelkupfererze geröstet, dann mit oxydierenden und chlorierenden Stoffen, Kochsalz, Magnesiumchlorid, Eisenchlorid behandelt, und das erhaltene Produkt mit Wasser und Salzsäure ausgelaugt. Die das Kupfer enthaltende Lösung wird mit metallischem Eisen behandelt, wobei das Kupfer metallisch gefällt wird, und eine entsprechende Menge Eisen in Lösung geht. (Cementkupfer.) Auf gleiche Weise werden die natürlich vorhandenen, kupferhaltigen Grubenwässer auf Kupfer verarbeitet. Das nach diesen verschiedenen Verfahren erhaltene Rohkupfer ist nicht rein und enthält noch mehr oder weniger Eisen, Kobalt, Nickel, auch Silber, Gold und Arsenik. Zur Reinigung wird das Rohkupfer nun durch oxydierendes Schmelzen in kupferoxydulhaltiges, brüchiges, sogenanntes Garkupfer, dann durch reduzierendes Schmelzen in raffiniertes Kupfer verwandelt oder auch, besonders in neuerer Zeit, auf elektrolytischem Wege gereinigt. Hierzu werden aus Schwarz- oder Garkupfer Platten gegossen, und diese als Anoden in eine Kupfersulfatlösung eingehängt. Als Kathode dient reines Kupferblech. Bei der Einwirkung des Stromes scheidet sich am negativen Pole chemisch reines Kupfer aus, während am positiven Pole eben so viel Kupfer von der Anode gelöst wird, so dass alles Kupfer zuletzt auf dem reinen Kupferblech abgeschieden wird. Der Strom zersetzt nämlich die Kupfersulfatlösung in der Weise, dass sich Kupfer abscheidet, während Schwefelsäure frei wird. Letztere löst Kupfer von der Garkupferanode auf. $CuSO_4 + H_2O = Cu(—Pol) + H_2SO_4 + O(+Pol)$; $Cu + O + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$.

Anmerkung. Werden metallurgische, d. h. Metallgewinnungsarbeiten mittels elektrischer Energie ausgeführt, so heisst man dieselben elektro-metallurgische Prozesse. Wird die Scheidung in wässeriger Lösung bewirkt, so nennt man sie hydro-elektro-metallurgische, wie z. B. beim Kupfer; werden geschmolzene Elektrolyten angewendet, so bezeichnet man das mit Pyroelektrometallurgie. Leitet man einen Strom in die Lösung eines Salzes oder in das geschmolzene Salz, so findet Zerlegung statt. Am negativen Pole (Kathode) schlägt sich der elektropositive Bestandteil, z. B das Kupfer als Kation nieder, am positiven Pole, Anode, wird der elektronegative Bestandteil, hier der Schwefelsäurerest, bezw. Sauerstoff als Anion abgeschieden. $CuSO_4 = Cu + SO_4$; $SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O$. Nimmt man als positiven Pol eine unlösliche Anode, z. B. Platin, Kohle, so entweicht der Sauerstoff; benützt man aber lösliche Anoden, z. B. Kupfer, so geht so viel Kupfer an der positiven Elektrode in Lösung, als sich an der negativen Elektrode abscheidet. Es wird hier die Lösung auf elektrolytischem Wege bewerkstelligt. Als Stromquelle dienen im grossen die Dynamomaschinen. Die im Rohkupfer vorhandenen Edelmetalle werden von der Schwefelsäure nicht gelöst und fallen neben anderen Verunreinigungen als Schlamm zu Boden und werden weiter verwertet. Das Eisen bleibt in der Lösung.

Chemisch reines Kupfer wird erhalten durch Reduktion von Kupferoxyd im Wasserstoffstrome oder auch auf galva-

nischem Wege. Das Kupfer hat eine charakteristische rote Farbe, grossen Glanz, Politurfähigkeit, Klang, grosse Härte (die Härte steht der des Eisens aber weit nach), Dehnbarkeit und Festigkeit. Das Kupfer ist um so weicher, je reiner es ist, es gehört überhaupt zu den dehnbarsten und geschmeidigsten Metallen. Es lässt sich zu den feinsten Blättchen und Drähten verarbeiten. Es ist schwer schmelzbar, schmilzt schwerer als Silber, leichter als Gold, Platin und Eisen, bei ca. 1050° C. (helle Rotglut). Das geschmolzene Kupfer ist sehr dickflüssig. Vor dem Schmelzpunkte ist es spröde und zerreiblich. Beim Giessen des geschmolzenen Kupfers erstarrt dasselbe blasig porös und steigt in der Form infolge absorbierter Gase, insbesondere Sauerstoff, und des Gehaltes kleiner Mengen von Schwefelkupfer und Kupferoxydul, welche sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd umsetzen. $2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2$. Beim Erstarren zeigt das Kupfer, je nach der herrschenden Temperatur, schnellem oder langsamem Abkühlen, einen verschiedenen Bruch. Reines Kupfer ist auf dem Bruche rosenrot, fein zackig. Kupferoxydulhaltiges Kupfer dagegen ist ziegelrot bis bräunlichrot mit fein körnigem Bruche. Das Kupfer krystallisiert in Form des tesseralen Systems. Sein specifisches Gewicht ist 8,94 (gewalzt), 8,95 (galvanisches Kupfer). Die Eigenschaften des Kupfers hängen im allgemeinen von seiner Reinheit ab, sind jedoch auch von der Struktur der kleinsten Teilchen bedingt. So kann das reinste galvanische Kupfer, wenn es zu schnell niedergeschlagen wird, sehr brüchig sein. Das Kupfer ist ein vortrefflicher Leiter der Wärme und Elektricität. Reines Handelskupfer enthält ca. 99,4 % Kupfer, 0,026 % Silber, 0,006 % Blei, 0,317 % Nickel und Kobalt, 0,025 % Arsen, 0,024 % Eisen. Die Verunreinigungen verschlechtern das Kupfer bezüglich seiner Bearbeitbarkeit, Festigkeit, ebenso hinsichtlich seines elektrischen Leitungsvermögens. Was die Verunreinigungen betrifft, so sind Silber, Kobalt und Nickel meist als solche vorhanden, Arsen, Wismuth, Aluminium, Blei finden sich meist als Oxyde, während Sauerstoff und Schwefel als Kupferoxydul und Schwefelkupfer zugegen sind.

Die Gegenwart von 1,1 % Kupferoxydul macht das Kupfer bereits kaltbrüchig. Antimon, Wismuth, Arsen, Blei und Zink machen das Kupfer rotbrüchig. Dagegen wird durch die Gegenwart von Blei das Kupfer walzfähiger. $^1/_{1000}$ Antimon macht das Kupfer zur Darstellung von Messingblech und Draht geeignet, Wismuth verhindert die Dehnbarkeit, Nickel und Eisen (bereits 1,5 %) machen es sehr hart und spröde. Durch gewisse Zusätze wird die Zugfestigkeit des Kupfers erhöht. Während reines Kupfer eine Zugfestigkeit von 12000 hat, vermehrt ein Zusatz von 6 % Zinn dieselbe auf 14000; ein weiterer Zusatz von Phosphor lässt dieselbe auf 40000 steigen; Kupfer mit 7,5 % Aluminium hat eine Zugfestigkeit von 30000, die bei einem Gehalt von 10 % Aluminium auf 45000 steigt.

An trockener und kohlensäurefreier Luft bleibt bei hoher Temperatur geschmolzenes oder reduziertes Kupfer unverändert, während bei niederer Temperatur reduziertes Kupfer einen Überzug von Kupferoxydul erhält. An gewöhnlicher, feuchter

und kohlensäurehaltiger Luft oxydiert sich das Kupfer oberflächlich zu basisch kohlensaurem Kupfer, welches dasselbe als grüne Schichte bedeckt, sogenannte Patina, Edelpatina, auch Edelrost genannt (diese Patina wird fälschlich auch Grünspan genannt, während Grünspan essigsaures Kupfer ist). Bei langsamer Bildung dieser Patina erhält dieselbe hohen Glanz, grosse Dichte und eine sehr schöne Farbe, welche an alten Denkmälern sehr geschätzt ist und das darunter liegende Kupfer vor weiterer Oxydation schützt. Die Oxydation des Kupfers und der Kupferlegierungen an der Luft wird durch die Gegenwart von Fetten, fetten Ölen, salzhaltigen Flüssigkeiten u. dgl. sehr befördert. Umgekekrt ist aber auch Luft dazu nötig, wenn Kupfer von den genannten Körpern angegriffen werden soll. Aus den genannten Gründen ist bei der Handhabung von kupfernen Ess- und Kochgeschirren Vorsicht geboten. Es können zwar solche Flüssigkeiten, als Milch, Pflanzensäfte, Fette u. dgl. in vollständig blanken Kupfergeschirren anstandslos gekocht werden (Luftabhaltung), dagegen würde beim Aufbewahren derselben eine allmähliche Aufnahme von Kupfer stattfinden. Beim schwachen Erhitzen des Kupfers an der Luft färbt sich dasselbe rot infolge der Bildung einer dünnen Schichte von Kupferoxydul. Bei 160—340° C. erhält man die verschiedensten Anlauffarben (hellbraun, orange, rosenrot, rotviolett, violettweiss, stahlweiss, gelbweiss, messinggelb, dunkelgelb, fleischrot, gelbrot, blaugrün), welches Verhalten in der Metallfärbung benützt wird. Beim stärkeren Erhitzen bedeckt sich das Kupfer mit einem schwarzen Überzuge von Kupferoxyduloxyd (sogenannten Glühspan, Kupferasche oder Kupferhammerschlag). Am leichtesten löst sich das Kupfer in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas. Langsamer löst es sich in konzentrierter heisser Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, leicht in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure, nicht dagegen in Salzsäure bei Luftabschluss und Abwesenheit oxydierender Körper, wie Eisenchlorid u. s. w. Von verdünnten Säuren wird es bei Luftzutritt allmählich gelöst, z. B. Essigsäure u. s. w. Alkalien, auch Ammoniak, lösen es bei Luftzutritt leicht, letzteres zu einer lasurblauen Flüssigkeit (s. bei Kupferoxydammonium). An schwefelwasserstoff- oder schwefelammoniumhaltiger Luft wird es geschwärzt. Lösungen von Eisenchlorid, von chlorsaurem Kali in verdünnter Salzsäure lösen Kupfer leicht und gleichmässig und werden daher zum Kupferätzen benützt für Kupferstecher, Kupferradierer. Aus seinen Lösungen wird das Kupfer durch Eisen, Zinn, Zink, Aluminium und Phosphor gefällt. Zur Herstellung von Kupferpulver wird eine Kupfersalzlösung am besten mit Zinkstaub versetzt, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach blau ist. Das Kupferpulver wird dann gewaschen und als Paste oder Pulver angewandt. Dieses fein verteilte Kupfer ist äusserst leicht oxydierbar. Ebenso ist das galvanisch gefällte Kupfer viel leichter angreifbar, reaktionsfähiger als das geschmolzene Kupfer in Form von Blech. Das

Kupfer lässt sich leicht verarbeiten zu Blech, Draht, Nägeln, Röhren, lässt sich durch Schmieden und Hämmern in alle möglichen Formen bringen (Treiben des Kupfers). Auch auf galvanischem Wege wird Kupfer geformt, auch Röhren auf diese Weise hergestellt. Es findet vielfach Verwendung, besonders als Blech und Draht zu elektrischen Leitungen, Blitzableitern, Drahtseilen, zum Dachdecken, zu Ofenbekleidungen, Gasöfen, Siedepfannen für chemische Fabriken, Brennereien, zu Destillierblasen, zum Überziehen anderer Metalle, als Zusatz zu Gold und Silber, um deren Härte zu erhöhen, zur Herstellung der wichtigsten Legierungen wie Messing, Bronze, zur Herstellung von Münzen, Medaillen, galvanischen Arbeiten u. dgl. Kupferblech soll nur mit Kupfernägeln befestigt werden (s. auch bei Zink). Das Kupfer wird vor Oxydation geschützt durch die allmählich entstehende Patina (s. oben) oder durch künstliche Oxydation, indem man eine Kupferoxydulschichte auf der Oberfläche desselben erzeugt (Färbung der Theekessel, Badeöfen u. dgl.). Dies geschieht durch Überstreichen des reinen, blanken Kupfers mit Eisenoxyd (Blutstein, welcher mit Eiweisslösung angemacht ist). Durch Erwärmen auf der anderen Seite wird dieser Überzug getrocknet, hierauf höher erhitzt, sodann nach dem Abkühlen mit weichem Leder abgerieben und mit polierten Hämmern bearbeitet.

Kupferlegierungen: **Alfenide**, siehe Neusilber.

Alpaka, siehe Neusilber.

Aluminiumbronzen (5–20 % Aluminium, 95–80 % Kupfer.)

Handelssorten:

Bronze A. oder **Goldbronze** mit 3–5 % Aluminium. Spec. Gew. 8,37–8,15. Gegossene Zugfestigkeit 40 kg p. 1 mm; Dehnung 60–70 % p. dm. Schöne Goldfarbe; diese Legierung oxydiert sich beim Erhitzen weniger als Kupfer und Eisen, daher besonders zu Büchsen und Spindeln für Lokomotivfeuerung u. s. w.

Bronze B. oder **Stahlbronze** mit durchschnittlich 8,5 % Aluminium (darunter 1 % Silicium). Spec. Gew. 7,7. Gegossene Zugfestigkeit 45 bei 50–60 % Dehnung. Sehr dehnbar und zähe, doch wenig elastisch; deshalb Anwendung da ausgeschlossen, wo bei grosser Beanspruchung auf Zug und Druck keine bleibende Formveränderung eintreten darf. Durch Bearbeitung, Walzen, Ziehen, wird dies jedoch anders. Besonders angewendet, wo Bruchsicherheit verlangt wird, z. B. bei Maschinenteilen, Geschützen u. s. w. Bei zu hoher Temperatur verliert diese Bronze ihre Elasticität wieder.

Bronze B. B. mit 8,5 % Aluminium und 1 1/2–2 % Silicium; ist rätlich anzuwenden, wenn das Metall schon in gegossenem Zustande eine gute Elasticität haben soll und dieselbe auch nach der Bearbeitung in Rotglut zu bewahren hat. Festigkeit gegossen 65 kg bei 5–15 % Dehnung.

Bronze C. oder **Säurebronze** mit 10 % Aluminium. Spec. Gew. 7,65. Gegossene Zugfestigkeit 50 kg p. 1 mm. Dehnung 22 % p. 1 dm. Besonders geeignet gegen Oxydation und Säurewirkung.

Hart geschmiedet und gewalzt, Zugfestigkeit 70, Dehnung 10 %. Weich geschmiedet und gewalzt, Zugfestigkeit 55, Dehnung 24 %.

Bronze D. oder **Diamantbronze** mit 10 % Aluminium und 2 % Silicium; spec. Gew. 7,3; gegossene Zugfestigkeit 80; Dehnung 0–3 % p. 1 dm; sehr hart, von grosser Festigkeit, doch spröde.

Aluminiummessing Handelssorten =
- 1 % Al.; sp. G. 8,85, Zugfest. 40 } weicher.
- 2 % Al.
- 3 % Al.; sp. G. 8,33, Zugfest. 65 härter.

Argentan, 70 % Kupfer, 20 % Nickel, 10 % Zink.
Bathmetall, 32 Teile Messing, 9 Teile Zink, oder 45 % Zink, 55 % Kupfer.
Biderymetall, 112 Zink, 16 Kupfer, 4 Blei, 2 Zinn.
Blattgold, unechtes: 5,5 % Kupfer, 1 % Zink.
Bronze (Geschützbronze) mit 8 % Zinn, spec. Gew. 8,98, Zugfestigkeit 30; Schmelzpunkt 900—1000° C. (Bronze mit 80 % Kupfer, Schwindmass 1/134.)
„ schmiedbar bei Rotglut, 58,2 % Kupfer, 39,3 % Zink, 2,8 Zinn (für Schrauben).
„ für Medaillen, 95 % Kupfer, 5 % Zinn (französische).
„ „ „ 97 % „ 2 % „ 1 % Zink.
„ „ Statuetten, 86 2/3 „ 6 2/3 „ 3 1/3 „ 3 1/3 Blei; oder 82 Kupfer, 3 Zinn, 18 Zink, 1,5 Blei.
„ „ Statuetten, die vergoldet werden; 73 % Kupfer, 4 % Zinn, 23 % Zink.
„ „ Tischklingeln, 19 Teile Zinn, 1 Teil Kupfer, 0,1 Teil Antimon, in Messingformen giessbar.
„ „ Uhrglocken, 100 Teile Kupfer, 33 Teile Zinn.
„ „ Vergolder, 63,7 % Kupfer, 33,5 Zink, 2,5 Zinn, 0,25 Blei.
Chinasilber, 65,24 % Kupfer, 19,52 Zinn, 13 Nickel, 2,05 Silber, siehe auch Neusilber.
Christofle, siehe Neusilber.
Chrysochalk, 19 Teile Kupfer, 1 Teil Zinn.
Cupromangan, 74,5 Kupfer, 25 Mangan, 0,5 Zinn.
Deltametall, eine Kupfer-Zink-Eisen-Legierung mit ca. 5 % Eisen und Zusatz von geringen Mengen Blei, Zinn oder Mangan. Spec. Gew. 8,6, Schmelzpunkt 950° C., Zugfestigkeit 38.
Diamantbronze, 10 % Aluminiumbronze; grosse Härte, siehe bei Aluminiumbronze.
Gelbguss, 67—70 Kupfer, 33—30 Zinn.
Geschützbronze, 90—91 % Kupfer, 10—9 % Zinn.
Glockenmetall, 100 Teile Kupfer, 25 Teile Zinn, Schwindmass 1/65.
Glockenspeise, englische, 80 Kupfer, 10,1 Zinn, 5,6 Zink, 4,3 Blei.
Goldbronze, 3—5 % Aluminiumbronze (siehe bei Aluminiumbronze).
Gold, mosaisches, 100 Kupfer, 52—55 Zinn.
„ **Mannheimer**, 7 Kupfer, 3 Messing, 1,5 Zinn.
oder 69,6 „ 28,8 „ 0,6 „
oder 83,7 „ 9,3 Zink, 7 „
Goldähnliche Legierung (Oreïde) 90 Teile Kupfer, 12 Teile Zinn;
oder 16 Teile Kupfer, 7 Teile Platin, unter Kohlen und Kochsalz zusammengeschmolzen, dann, nachdem der Tiegel aus dem Feuer genommen ist, 1 Teil Zink zugesetzt. Farbe ähnlich dem 16karätigen Gold. Leicht verarbeitbar zu Blech und Draht: an der Luft unveränderlich.
oder 800 Kupfer, 15 Platin, 10 g Wolframsäure werden zusammengeschmolzen und durch Eingiessen in Wasser, das 500 g gelöschten Kalk und 500 g Pottasche enthält, granuliert. Die Granalien werden dann mit 170 Teile Gold zusammengeschmolzen.

Hartlote für Messing.

Nr.	Zusammensetzung Kupfer	Zink	Silber	Anwendung
1	53	43	4	Nur für besonders schwerflüssige Messingsorten, sowie für kupferne Apparate.
2	48	48	4	Für mittleres Messing, erste Lötung.
3	42	52	6	Für Blech und Draht.
4	44	43	9	Für zweite Lötungen an demselben Gegenstand, sowie für gewöhnlichen Werkstattgebrauch.

Nr.	Zusammensetzung Kupfer	Zink	Silber	Anwendung
5	38	50	12	Für dritte Lötung an demselben Gegenstand und als Ersatz für zinnhaltige schnellflüssige Hartlote.

Im allgemeinen dürften Nr. 2, 4 und 5 für jede Werkstatt ausreichen. Die Lote fliessen vorzüglich, ihre Hämmerbarkeit ist doppelt so gross als die der bisherigen Hartlote der Kupferschmiede und sind mit Ausnahme von 5 ziehbar. Bei der Herstellung wird das Kupfer für sich geschmolzen und aus 2 m Höhe durch einen dicht über Wasser bewegten Reisigbesen gegossen. Nach erfolgtem Trocknen wird das gekörnte Kupfer gesiebt. Es finden nur die Körner Verwendung, die durch ein Sieb von 1,5 mm Maschenweite hindurchgehen. Die zur Lotbereitung abgewogene Menge dieses gekörnten Kupfers wird mit dem dritten Teil des Volumens Salmiakpulver gemischt; dieses Gemisch wird dem reinen geschmolzenen Zink in Anteilen unter Umrühren zugefügt, gleichzeitig mit dem in dünnes Blech gehämmerten und in Stücke zerschnittenen Silber.

Kanonenbronze, 83 % Kupfer, 17 % Zinn.
Kobaltbronze, Kupfer-, Zink-, Kobaltlegierung.
Kupfer, gewalzt, spec. Gew. 8,9. Schmelzpunkt 1090° C. Zugfestigkeit 22.
Kupferstahl = Siliciumkupfer.
Kupfermünzen, deutsche, 95 % Kupfer, 4 % Zinn, 1 % Zink. 1 Pf.-stück = 2 gr

Legierung für mathematisch-physikalische Instrumente, 89,5 Kupfer, 8,5 Zinn, 2 Zink.
Legierung für Kompositionsfeilen, 8 Kupfer, 2 Zinn, 1 Zink, 1 Blei unter einer Decke von Borax geschmolzen.
Legierung, silberähnliche (Minargent), 100 Kupfer, 70 Nickel, 5 Wolfram, 1 Aluminium.
Legierung für Zapfenlager, 2 Cu, 1 Zinn, 1 Nickel.

Manganbronze eine, durch einen Zusatz von Mangan ihres Oxydgehaltes beraubte Bronze. Das Mangan wird als Kupfermangan mit 10—30 % Mangangehalt verwendet und der Bronze zu 0,5—2 % zugesetzt. S. auch Cupromangan.
Manganin, Legierung von Kupfer, Nickel und Mangan zu elektrischen Widerständen.
Manganneusilber, 60 Kupfer, 40 Ferromangan (mit 60 % Mangan), 10 Zink; für Zapfenlager, Hähne u. s. w
Mangankupfer, Kupfer mit 10—30 % Mangan.
Maschinenbronze, 89 Kupfer, 11 Zinn, oder auch 80 Kupfer, 16 Zinn.
Medaillenbronze, siehe bei Bronze.
Messing mit 33 % Zink, spec. Gew. 8,38, Schmelzpunkt auf 980° C., Zugfestigkeit 22, Schwindmass beim Giessen 1/62.
Messing weisses, 80 Zink, 10 Kupfer, 10 Eisen.
„ gewöhnliches (Gelbguss) 30—33 Zink, 67—70 Kupfer.
„ rotes (Rotguss) 12—18 Zink, 88—82 Kupfer.
„ schmiedbares, I. 33 Kupfer, 25 Zink.
II. 33 „ 20 „
„ japanesisches (Sinchu) 10 Kupfer, 5 Zink.
Messingblech für Vergolder, 1 Kupfer, 1 Zink, 1/10 Blei, 1/10 Zinn.
Metallin, 35 Kobalt, 25 Aluminium, 10 Eisen, 30 Kupfer.
Metallkitt, 70 Quecksilber, 30 Kupfer.
Metall, säurebeständiges, siehe Phosphorbronze und 7—10 % Aluminiumbronze.

Neusilber, 70 Kupfer, 20 Nickel, 10 Zink; dem 12lötigen Silber sehr nahe kommend: 53 3/5 Kupfer, 29 1/10 Zink, 17 1/2 Nickel. Ein Teil Kupfer wird mit Nickel, der andere Teil mit Zink geschmolzen, dann gemischt.

Nickelmünzen deutsche, 75 % Kupfer, 25 % Nickel.

Nickelin für Drähte (Wiederstände), 74,41 Kupfer, 0,23 Zink, 25,1 Nickel, 0,42 Eisen, 0,13 Mangan.
Oreïde (goldähnliche Legierung), 90 Kupfer, 12 Zink.
Pakfong, siehe Neusilber.
Phosphorbronze = Bronze, der beim Schmelzen zur Reduktion der Oxyde Phoshpor oder solcher in Form von Phosphorkupfer oder Phosphorzinn zugesetzt ist; z. B. 90 Kupfer, 9 Zinn, 0,5—0,7 Phosphor.
Bronze mit 0,38 % Phosphor (Guss), spec. Gew. 8,46, Zugfestigkeit 30.
Phosphorkupfer, (16 % Phosphor enthaltend), 2 Teile Kupfergranalien, 4 Teile phosphorsaurer Kalk und 1 Teil Kohle werden zusammengeschmolzen.
Pinchbeck, 2 Kupfer, 1 Messing.
Platine für Kleiderknöpfe, 43 Kupfer, 57 Zink, oder 32 Messing, 3 Zink, 1 Zinn.
Prinz-Metall, 2—3 Kupfer, 1 Zinn.
Rotguss, 82 Kupfer, 18 Zink.
Säurebeständiges Metall, siehe Phosphorbronze und 7—10 % Aluminiumbronze.
Säurebronze, 10 % Aluminiumbronze (siehe bei Aluminiumbronze.)
Siliciumbronze oder **Siliciumkupfer** (Kupferstahl ca. 10 % Silicium), hergestellt durch Schmelzen von 3 Teilen Kieselfluor-Kalium, 1 Teil Natrium, 1 Teil Kupferdrehspänne für Telephondrähte u. s. w.
Siliciumbronze, Kupfer mit Silicium, besonders für elektrische Leitungen.
Silveroïd, Kupfer-, Nickel-, Zinn-, Zink-, Bleilegierung.
Similor, 83,7 Kupfer, 7 Zinn, 9,3 Zink.
Spiegelmetall, 100 Kupfer, 50 Zinn.
„ chinesisches, 8 Kupfer, 1 Blei, 1 Antimon.
Stahlbronze, 60 Kupfer, 40 Ferromangan (mit 70—80 % Mangan), 15 Zinn.
„ $8\frac{1}{2}$ % Aluminiumbronze (siehe bei Aluminiumbronze) Grosse Elasticität, Festigkeit und Dehnbarkeit.
Statuenbronze, siehe bei Bronze.
Sonnenbronze, 40 - 60 Kobalt, 10 Aluminium, 30—49 Kupfer.
Talmigold, 86,4 Kupfer, 12,2 Zink, 1,1 Antimon.
Tombak, 82 Kupfer, 18 Zink, auch 86 Kupfer, 14 Zink.
Universalmetall, Komposition der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft Neuhausen. Leicht zu giessen bei grosser Härte, Festigkeit und Dehnung.
Vergoldermessingblech, 1 Teil Kupfer, 1 Teil Zink, $\frac{1}{10}$ Zinn, $\frac{1}{10}$ Blei: fliesst sehr rein und ist sehr dicht.
Wismuthbronze, 52 Kupfer, 30 Nickel, 12 Zink, 5 Blei, 1 Wismuth, für Metallspiegel, Lampenreflektoren.

Anmerkung. Hilfsmittel zur Bearbeitung von Kupfer. — Beim Kupferguss wird das Kupfer rasch unter einer Decke von Holzkohlen geschmolzen, dann werden $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{4}$ % Phosphorkupfer (mit 15 % Phosphorgehalt), in neuerer Zeit auch Aluminium oder Magnesium in Stücken, 0,5—1 %, zugesetzt und gründlich durchmischt. Dieser Zusatz bezweckt, das im Kupfer vorhandene Kupferoxydul sowie den absorbierten Sauerstoff zu entfernen. Die Oberfläche des Kupfers wird hierdurch metallisch glänzend. Beim Schweissen des Kupfers wird das rotglühende Metall mit einem Gemische von 1 Teil phosphorsaurem Natrium und 2 Teilen Borax bestreut und sofort unter den Hammer gebracht. Zum Löten des Kupfers wird das sogenannte harte Schlaglot, bestehend aus 2 Teilen Kupfer, 1 Teil Zink, und andere Legierungen verwendet.

Löten. — Zum Löten von Kupfer und Messing dienen die harten Schlaglote (siehe Kupferlegierungen). Aluminiumbronze bis 5 % Aluminiumgehalt kann mit dem gewöhnlichen Zinnlot gelötet werden, während Bronzen mit höherem Aluminiumgehalt vor dem Löten schwach verkupfert werden müssen. Aluminiummessing wird wie gewöhnliches Aluminium gelötet. Als Lötmittel für das Hartlöten dienen Borax, Kryolith, mit oder ohne Zusatz von Phosphorsäure. Zum Reinigen von Kupfer und Kupferlegierungen dienen die sogenannten Gelb- und

Glanzbrennen, zum Mattieren die sogenannten Mattbrennen. Die Gelb- und Glanzbrennen bestehen aus einer Mischung gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure (36° Bé) mit oder ohne Zusatz von Kochsalz. Die Mattbrenne besteht aus einer Mischung von 1 Gewichtsteil Salpetersäure, $^1/_2$ Gewichtsteil Schwefelsäure, 5 Teilen Kochsalz und ca. 25 Teilen Zinksulfat. Zum Ätzen von Kupfer und Kupferlegierungen dienen hauptsächlich chlorhaltige oder salpetersäurehaltige Lösungen, entweder Eisenchlorid oder eine Lösung von chlorsaurem Kali in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, Salmiaklösungen u. s. w.

Die Kupfersalze wirken brechenerregend, in grösseren Mengen giftig. Chronische Vergiftungen sind mit Sicherheit nicht bekannt.

Kupferhaltige Farben dürfen zur Herstellung und Umhüllung von Nahrungs- und Genussmitteln nicht verwendet werden, auch nicht zu kosmetischen Mitteln, ausgenommen Kupferlegierungen oder in Glas, Glasuren und Email eingebrannte Farben. Fast alle Gemüse- und Obstkonserven enthalten, abgesehen von den nur getrockneten, mehr oder weniger grosse Mengen Kupfer, indem die Herstellung derselben entweder in kupfernen Gefässen geschieht, oder absichtlich geringe Mengen Kupfersalze zugesetzt werden, um die grüne Farbe der Vegetabilien zu erhalten. Hierbei verbindet sich das Kupfer mit dem Chlorophyll zu einer unlöslichen Verbindung, und es genügen verhältnismässig sehr geringe Kupfermengen, den beabsichtigten Zweck der Konservierung der Farbe zu erreichen. Es genügt z. B. für 1 Kilo grüner Erbsen 0,024 g Kupfer. Wenn der Gehalt des Kupfers diese Grenze nicht überschreitet, ist dasselbe ohne Bedenken.

Messing. Das Messing, welches ca. 60—70° C. Kupfer, 40—30 %. Zink enthält, neben geringen Mengen anderer Metalle, wird hergestellt, indem man Kupfer und Zink in etwa zolldicken Stangen in Tiegel schichtet, mit Kohlenstaub bedeckt und zusammenschmilzt. Beim Messingguss wird in Anbetracht des statthabenden Zinkverlustes 5—8 % entsprechend mehr Zink, als der endgiltigen Legierung entspricht, zugesetzt. Nach dem Schmelzen, wobei immer etwas Zink sich verflüchtigt, wird die Masse zwischen Granitplatten in Tafeln gegossen oder in Sandformen gebracht. Nächst dem Eisen hat das Messing die ausgedehnteste Anwendung. Das Messing lässt sich im kalten Zustande strecken und hämmern, ist härter, leichter schmelzbar, dünnflüssiger als das Kupfer, wird beim Erstarren nicht blasig und oxydiert sich wenig. Grösserer Kupfergehalt macht es in der Farbe goldähnlicher, hämmerbarer und weicher, während mit zunehmendem Zinkgehalte die Härte, Sprödigeit und Leichtflüssigkeit zunehmen. Das Messing kann zu feinsten Blättchen (Rauschgold) und feinstem Draht ausgewalzt bezw. ausgezogen werden. Hellgelbes Messing wird durch Säuren rötlich (durch Lösen von Zink an der Oberfläche), durch Ammoniak weiss gefärbt (durch Lösen von Kupfer). Ein geringer Bleigehalt benimmt dem Messing die Eigenschaft, die Werkzeuge zu verschmieren; ein Zusatz von 1—2 % Blei macht das Messing zur Bearbeitung auf der Drehbank geeigneter. Specifisches Gewicht 7,8—8,7. Ausdehnung 0,000018 für 1° C. Hauptsächlich unterscheidet man bei den Messingsorten den Gelbguss (gewöhnliches Messing) mit 20—50 % Zink, den Rotguss mit 20 % und weniger Zink, Weissmessing mit 50—80 % Zink (nur für Guss tauglich). Hämmerbares Messing, welches sich in der Glühhitze walzen und strecken lässt, enthält 40 % Zink und 60 % Kupfer. Das Messing lässt sich auf verschiedenste Art färben (Metallfärbung) und wird durch Polieren und Überziehen mit Lacken, Spiritus (Schellacklösung) oder Zaponlack vor der Oxydation geschützt.

Bronze. Echte Bronze besteht aus ca. 90 % Kupfer und 10 % Zinn. Dieselbe ist härter, politurfähiger, schmelzbarer als reines Kupfer; in glühendem Zustande in Wasser getaucht, wird sie weicher, hämmerbarer und biegsamer, während sie, abermals erhitzt, die frühere Härte wieder annimmt. Die hauptsächlichsten Bronzesorten sind: Das Kano-

nenmetall, 91 % Kupfer, 9 % Zinn, elastisch, zähe und hart, die Bronze für Münzen und Medaillen, mit 5—12 % Zinn, hart, politurfähig, schwer oxydierbar, und das Glockenmetall, 78 % Kupfer, 22 % Zinn; es ist hart, fest und klingend. Beim Bronzeguss vermeidet man einen allzu grossen Verlust an dem leicht oxydierbaren Zinn, indem man 2—3 % Zinn mehr als berechnet, zugiebt. Die modernen Bronzen enthalten neben Kupfer und Zinn auch mehr oder weniger Zink und Blei, sind daher mehr zinn- und bleihaltiges Messing, womit gegenwärtig plastische Bildwerke, Statuen, Luxusgegenstände u. s. w. hergestellt werden. Die Patinabildung auf der Bronze ist abhängig teils von der Zusammensetzung, teils von der Art der Oberfläche und von der Beschaffenheit der umgebenden Luft (Kohlenstaub, schwefelhaltige Gase u. s. w.). Phosphor, in geringer Menge zu echter Bronze gesetzt, erhöht die Festigkeit, Zähigkeit, Elasticität und Gussfähigkeit.

Bronzefarben. Aus den Abfällen der Messingschlägereien (Schawine) werden durch feines Reiben die sogenannten Bronzepulver hergestellt, welche teils durch Erhitzen für sich allein, teils unter Zusatz von Öl (Anlauffarben) oder auch durch Färben mit den verschiedensten Anilinfarben (hierzu müssen die Bronzepulver zur Fixierung der Farben vorher mit Eiweiss oder Taninlösungen behandelt werden) verschieden gefärbt werden. Bronzepulver von gröberem Korn heissen Brokate. Die Bronzefarben finden die vielfachste Verwendung zum Bronzieren von Gips, Holz, Geflechten, Metallgegenständen, ferner in der Buntpapier- und Tapetenfabrikation, dann im Buch- und Steindruck.

Kupferaluminiumlegierungen (Aluminiumbronze). Zur Herstellung dieser Legierungen wird das Kupfer im Graphittiegel geschmolzen, worauf man die entsprechende Menge Aluminium mit einer eisernen Zange untertaucht. Überhitzung ist hierbei zu vermeiden; Flussmittel sind unnötig. Der Verlust beim Umschmelzen dieser Legierungen beträgt 2—2½ %, das Schwindmass 1,8—2 %.

Aluminiummessing wird wie die Aluminiumbronze hergestellt, indem man geschmolzenem Messing Aluminium oder Aluminiumkupfer zugiebt. Mit dem Aluminiumgehalte wächst die Zugfestigkeit, die Dehnung aber vermindert sich und zwar um so mehr, je höher der Zinkgehalt ist. Bei 40 % sollen nicht mehr als 2 % Aluminium zugesetzt werden. Beim Umgiessen von Messing und Aluminiummessing wird vorteilhaft zur Reinigung, d. h. zur Desoxydation, Aluminium ca. $^5/_{1000}$, zugesetzt.

Kupferwasserstoff, CuH,

scheidet sich als gelber, bei 60° C. zerfallender Niederschlag aus beim Erwärmen einer Kupfersulfatlösung mit unterphosphoriger Säure.

Kupfersuboxyd, Cu_4O,

erscheint als olivengrünes, leicht oxydierbares Pulver, erhalten bei Reduktion einer Kupfersulfatlösung mit alkalischer Zinnchlorürlösung im Überschuss.

Kupferchlorür,

Cuprum chloratum oder monochloratum, Cuprochlorid, CuCl,

wird als weisse, in Wasser unlösliche, sich leicht oxydierende Verbindung erhalten, wenn Kupferchlorid (42 g) mit metallischem Kupfer (32 g) Wasser (100 ccm) und Salzsäure, 1,175 (200 ccm) 1—2 Stunden gekocht werden. Die erhaltene Lösung scheidet beim Eingiessen in kaltes Wasser weisses Kupferchlorür ab, welches dekantiert, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet wird. An der Luft wird es durch Sauerstoffaufnahme zuerst grün, dann schwarz gefärbt unter Bildung von basischem Kupferchlorid, CuClOH. Kupferchlorür ist lichtempfindlich, schwärzt sich am Lichte. Kupfer-

chlorürlösungen in Salzsäure oder Ammoniak dienen als Absorptionsmittel für Kohlenoxydgas in der Gasanalyse, Rauchgase (17 g Kupferpulver, 86 g Kupferhammerschlag, 1 l Salzsäure, 1,125 spec. Gew.).

Kupferjodür,

Cuprojodid, Cuprum jodatum, CuJ oder Cu_2J_2,

erhält man beim Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Jodkalium unter gleichzeitiger Abscheidung von Jod. $SO_4Cu + 2KJ = SO_4K_2 + CuJ + J$.

Kupfersulfür,

Cuprosulfiid, Cu_2S,

kommt als Kupferglanz in der Natur vor und entsteht beim Verbrennen von Kupfer im Schwefeldampf und beim Erhitzen von Kupfersulfid im Wasserstoffgasstrome.

Kupfercyanür.

Cyankupfer, Cuprum cyanatum, Cuprocyanid, CuCN, und

Kupfercyanid,

Cupricyanid, $Cu(CN)_2$.

Setzt man zu einer Kupfervitriollösung tropfenweise Cyankaliumlösung, so entsteht zuerst ein rötlicher, rasch grünlich werdender Niederschlag (Kupfercyanid $Cu(CN)_2$ und Kupfercyanürcyanid, $Cu(CN)_2 + 2CuCN + 5HO$, der beim Erwärmen unter Entwicklung von Cyangas, rascher auf Zusatz von schwefliger Säure weiss wird und dann Kupfercyanür Cu(CN) darstellt. Dasselbe löst sich in überschüssigem Cyankalium. Mit letzterem bildet es zwei farblose Doppelverbindungen (Cuprokaliumcyanid) CuCNKCN, welch in Wasser schwer, und $CuCN(KCN)_3$, welch in Wasser leicht löslich ist. Ersteres Salz ist löslich in letzterem. Diese Lösungen erhält man auch beim Lösen von Kupferoxydul in Cyankalium (keine Cyanentwicklung). Diese Kaliumcuprocyanidlösungen dienen zur galvanischen Verkupferung (alkalisches Kupferbad*) und Messingbad). Da beim Versetzen von Kupferoxydsalzen mit Cyankalium eine Cyanentwicklung und Bildung von Cuprocyanid stattfindet, setzt man bei Herstellung von galvanischen Bädern, Natriumsulfit zu und Ammoniak, um den Cyanverlust zu vermeiden. $2CN + Na_2SO_3 + H_2O + 4NH_3 = 2NH_4CN + Na_2SO_4$.

Über die Wirkung des galvanischen Stromes auf alkalische Kupferbäder siehe bei Cyansilber.

Aus den Cuprocyanidlösungen fällt Schwefelsäure meistens Cuprocyanid, Schwefelwasserstoff bewirkt jedoch keine Fällung, weil Cuprosulfid in Cyankalium löslich ist. (Trennung von Kupfer und Cadmium.)

Kupferrhodür,

Cuprum rhodanatum, Cuprum sulfocyanatum, Cuprorhodanid.

Rhodankalium giebt mit Kupferoxydsalzlösungen schwarzes Kupferrhodanid, $Cu(CNS)_2$, welches durch Erwärmen oder Zugabe von schwefliger Säure in weisses Kupferrhodanür, Cuprorhodanid, CuCNS, verwandelt wird. Auf letzterer Reaktion beruht die volumetrische Kupferbestimmung mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonium und $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

*) Weiteres über Kupferbäder siehe in Specialwerken, z. B. Galvanische Metallniederschläge, von H. Steinach und G. Buchner, S. Fischer, Berlin.

Kupferoxydul,

Cuprooxyd, Cuprum oxydulatum, Cu_2O,

findet sich in der Natur als Rotkupfererz, bildet sich beim Erhitzen des Kupfers an der Luft und wird erhalten durch Erhitzen einer Lösung von Kupfersulfat mit Kalilauge und Traubenzucker als ein je nach der Konzentration und der Temperatur der Lösung hellgelbes, amorphes (Kupferoxydulhydrat, $Cu_2(OH)_2$ oder rotes bis braunrotes (Cu_2O) krystallinisches Pulver. Das Kupferoxydul, an der Luft leicht oxydierbar, in Ammoniak löslich, wird von verdünnten Säuren unter Abscheidung von Kupfer zu Kupferoxydsalzen gelöst. Kupferoxydul bildet sich auch beim Erhitzen des Kupfers mit Sauerstoff abgebenden Körpern, z. B. Eisenoxyd. Das Kupferoxydul spielt in der Metallfärbung eine grosse Rolle. So beruht die Färbung kupferner Medaillen auf der Erzeugung einer oberflächlichen Schichte von Kupferoxydul (bezw. Kupferoxyduloxyd). Das Bronzieren derselben mittels einer heissen Lösung von Grünspan, Salmiak, Essigsäure und Wasser beruht auf einer Bildung von basischem Chlorkupfer und darauffolgender Entstehung von Kupferoxydul auf den betreffenden Gegenständen. Kupferoxydul existiert in verschiedenen Modifikationen (verschiedene Farben). Kupferoxydulsalze sind nicht bekannt. Alle Kupferoxydulverbindungen sind sehr unbeständig und werden durch Sauerstoffaufnahme in Oxydsalze übergeführt. Kupferoxydul dient zum Färben von Glas und Glasuren.

Kupferchlorid,

Cuprichlorid, Cuprum bichloratum, $CuCl_2 + 2H_2O$,

erhält man durch Lösen von Kupfer in Königswasser oder von Kupferkarbonat in Salzsäure, bildet hellgrüne, rhombische Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erwärmen verliert es Wasser und bildet dann ein braunschwarzes Pulver. Als solches dient es zur Reinigung von Gold, indem es, demselben beim Schmelzen zugesetzt, in Chlor und Kupferchlorür zerfällt, wobei ersteres die fremden Metalle chloriert. Mit Alkalichloriden bildet das Kupferchlorid Doppelsalze. Das Ammoniumdoppelsalz dient zur Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Eisen.

Kupferbromid,

Cupribromid, Cuprum bromatum, $CuBr_2$,

erhält man durch Lösen von Kupferkarbonat in Bromwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung bei gelinder Wärme als dunkelbraunschwarzes Krystallpulver, welches sich in Wasser und Weingeist mit grüner Farbe löst. Es findet in der Photographie Verwendung.

Kupferhydroxyd,

Cuprihydroxyd, Cuprum hydrooxydatum, $Cu(OH)_2$,

wird erhalten durch Fällen einer Kupferoxydsalzlösung mit Ätzkalilauge in der Kälte als blauer Niederschlag, welcher beim Erhitzen unter Wasser Wasser verliert und in schwarzes Kupferoxyd, CuO, übergeht. Es ist löslich in Ammoniak, verdünnten Säuren, Glycerin und weinsaurem Kali. Die ammoniakalische Lösung ist ein Lösungsmittel für reine Cellulose (Papier, Baumwolle u. dgl.), Schweizers Reagens.

Kupferoxyd,

Cuprioxyd, Cuprum oxydatum, CuO.

Das Kupferoxyd entsteht bei Glühen von Kupfer an der Luft, von salpetersaurem Kupfer, von Kupferkarbonat und beim Erwärmen des gefällten Kupferhydroxydes. Je nach der Darstellung ist das Kupferoxyd ein verschieden feines, schwarzes Pulver, welches in hoher Temperatur zuerst zusammensintert, dann schmilzt und einen Teil Sauerstoff verliert. Noch leichter giebt es den Sauerstoff ab, wenn es bei Gegenwart von organischen Körpern erhitzt wird. Es oxydiert dann den Kohlenstoff derselben zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser, während es selbst zu metallischem Kupfer reduziert wird (Anwendung in der Elementaranalyse der organischen Körper). Es kommt im Handel vor in Form von Pulver, gekörnt und in Drahtform.

Anwendung findet es als Färbemittel für Glas und Glasuren, in der Medizin als Bandwurmmittel, ferner zur Herstellung des Lalande-Elementes, welches aus Zink, Natronlauge und Kupferoxyd besteht. Indem sich hierbei das Zink in der Natronlauge löst, reduziert der hierbei frei werdende Wasserstoff das Kupferoxyd zu Kupfer, während die bei diesem Prozess frei werdende chemische Energie in Form eines galvanischen Stromes auftritt.

Kupfersulfat,

Cuprisulfat, schwefelsaures Kupfer, Kupfervitriol, Cuprum sulfuricum, $CuSO_4 + 5H_2O$.

Der Kupfervitriol ist ein altbekanntes Salz, welches früher besonders auf der Insel Cypern gewonnen wurde. Das rohe Salz, auch Blauvitriol, Blaustein, Salzburger Vitriol u. s. w. genannt, wird erhalten entweder aus den durch Verwittern von Kupferkies entstandenen Grubenwässern oder Cementwässern, ferner durch Lösen von geröstetem Kupferkies, von Hammerschlag, Kupferabfällen in Schwefelsäure, ausserdem als Nebenprodukt bei der Silberscheidung in Scheideanstalten, indem aus einer schwefelsauren Silberlösung mittels Kupfer das Silber gefällt wird, während Kupfer als Kupfervitriol in Lösung geht. Reines Kupfersulfat wird hergestellt durch Kochen von Kupferblech mit konzentrierter Schwefelsäure, $2SO_4H_2 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$. Dieser Prozess

findet leichter bei Gegenwart von etwas Salpetersäure statt. $3Cu + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3CuSO_4 + 4H_2O + 2NO$.*) Das Kupfersulfat bildet lasurblaue, schief-rhombische Krystalle, welche an der Luft oberflächlich verwittern, löslich in 3,5 Teilen kalten, 1 Teil heissen Wassers, unlöslich in Weingeist. Durch Fällen einer konzentrierten wässerigen Kupfersulfatlösung mit Weingeist erhält man das Kupfersulfat in Form eines blauweissen Pulvers. Bei 100° C. verliert das Kupfersulfat 4 Moleküle, bei 200° C. auch das fünfte Molekül Wasser, bildet dann ein weisses Pulver, welches begierig Wasser anzieht und deshalb zur Entwässerung, z. B. von Weingeist benützt wird. Die Lösung des Kupfervitriols reagiert auf Lakmus sauer. In starker Glühhitze wird Kupfersulfat zersetzt. Aus seiner Lösung fällt Kaliumhydroxyd Kupferhydroxyd, Ammoniak zuerst basisches Kupfersulfat, welches sich im Überschusse des Fällungsmittels löst zu Cupriammoniumsulfat, $CuSO_4 . 4NH_3 + H_2O$. Durch Fällen mit Weingeist erhält man dieses Salz in lasurblauen Krystallen. Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Kupfersulfat beim Krystallisieren mit den Sulfaten des Eisens, Zinks, Nickels und Magnesiums. Ist das Kupfersultat diesen Salzen gegenüber im Überschuss, so krystallisieren diese sonst 7 Moleküle Krystallwasser enthaltenden Salze mit 5 Molekülen Wasser gleich dem Kupfervitriol. Sind dagegen diese Salze im Überschuss, so krystallisiert das Kupfervitriol anstatt mit 5 mit 7 Molekülen Krystallwasser. Mit Kaliumsulfat bildet das Kupfersulfat ein Doppelsalz, $CuK_2(SO_4)_2 + 6H_2O$. Der rohe Kupfervitriol ist nicht rein, enthält als Verunreinigungen hauptsächlich Eisen-, Zink-, Nickel- und Magnesiumsulfat. Am einfachsten wird das Kupfersulfat auf diese Verunreinigungen geprüft dadurch, dass man aus seiner Lösung, welche mit Salzsäure angesäuert ist, mittels Schwefelwasserstoff alles Kupfer als Kupfersulfid ausfällt. Das Filtrat darf beim Eindampfen dann keinen Salzrückstand (Salze der anderen Metalle) enthalten. Eine Kupfersulfatlösung wird durch Metalle wie Eisen, Zink, Zinn gefällt, indem sich diese Metalle auflösen, und eine entsprechende Menge Kupfer niederfällt. Zink erhält in Kupfersulfatlösung einen schwarzen Überzug, sogenanntes amorphes Messing, eine Verbindung von Kupfer mit Zink. Je nach der Koncentration der Lösung erhält man auch eine glänzende Verkupferung. Dieselbe ist nur hauchdünn, da die Wirkung des Zinks auf die Lösung, wenn es mit Kupfer bedeckt ist, aufhört. Bei längerem Eintauchen lösen sich diese hauchdünnen Metallüberzüge wieder vom Metall ab. Die günstigsten Verhältnisse für Metallüberzüge durch sogenannte Eintauchverfahren finden wir in der Metallfärbung näher be-

*) 200 g Kupferblech werden mit 900 ccm konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Das als weisses Krystallpulver zurückbleibende Kupfersulfat wird zur Lösung des beigemengten, durch Reduktion der schwefligen Säure gebildeten Kupfersulfides mit 25 g Salpetersäure versetzt, mit 1 Liter heissen Wassers übergossen, filtriert, und die sich beim Erkalten abscheidenden Krystalle umkrystallisiert.

zeichnet. Beim Vermischen einer heissen Lösung von Kupfersulfat mit essigsaurem Kali fällt basisch-schwefelsaures Kupfer nieder, $CuSO_4 . 3Cu(OH)_2 + 4H_2O$. Dieses dient als Malerfarbe, sogenanntes Casselmannsgrün.

Der Kupfervitriol findet eine ausgedehnte Anwendung; in der Medizin als Ätz- und Brechmittel (besonders bei Vergiftungen, 0,05—0,1—0,2 4—5 mal in einer Stunde), in der Landwirtschaft zum Schutze der Rebenstöcke vor der Peronospora, gegen den Rostpilz des Getreides, in der Galvanotechnik, Elektrotechnik zur Füllung von Elementen (Daniell, Meidinger), in der Färberei, Druckerei, zur Herstellung der verschiedensten Kupferfarben in der Farbenfabrikation, in der Tintenfabrikation in Verbindung mit Farbhölzern, zum Imprägnieren von Holz, ferner in der analytischen Chemie. Das Kupfersulfat hat die eigentümliche Eigenschaft, verdorbenen Kleber des Mehles wieder backfähig zu machen, und wurde daher vielfach benützt als Zusatz zu verdorbenen Mehlen.

Anhang. Galvanoplastik und Galvanostegie. Metallsalzlösungen werden durch den galvanischen Strom in der Weise zersetzt, dass sich am negativen Pole das Metall abscheidet, am positiven Pole der Säurerest. Hiervon wird in der Galvanoplastik ausgedehnte gewerbliche Anwendung gemacht, zur Abformung von Modellen, Metallverzierungen, Herstellung von Druckplatten beim Lichtdruck, zur Herstellung von Kupferröhren, kunstgewerblichen Gegenständen aller Art u. s. w., zum Nachbilden von in Wachs- oder Guttaperchaformen abgegossenen Gegenständen, zum Überziehen von mit Ceresin imprägnierten Gips, von Metallen oder Metalllegierungen, Vergolden, Versilbern, Vernickeln u. s. w. Das sich am negativen Pole abscheidende Metall — meistens wird hierzu Kupfer benützt — lagert sich auf den mit der Elektrode verbundenen, leitend gemachten Gegenständen ab. Wird das Metall in Hohlformen niedergeschlagen, so bezeichnet man den Prozess mit Galvanoplastik, während, im Falle das Metall auf die Oberfläche leitend gemachter Gegenstände niedergeschlagen wird, man den Prozess Galvanostegie oder Überzugsgalvanoplastik nennt. Als Elektrolyt dient meist eine Kupfervitriollösung, $CuSO_4$ = Cu(Kathode) + SO_4; SO_4 + Cu(Anode) = $CuSO_4$. Als Anode dient eine Kupferplatte, von welcher stets so viel Kupfer gelöst wird, als an der Kathode niedergeschlagen wird. Während Kupfersulfatlösung an und für sich einen brüchigen Kupferniederschlag giebt, erhält man aus einer mit Schwefelsäure stark angesäuerten Kupfersulfatlösung einen sehr dehnbaren Kupferniederschlag von grosser Festigkeit. Als Elektricitätsquellen dienen Elemente, Dynamomaschinen oder auch Accumulatoren. Bei der Galvanoplastik ist die Form (Matrize), auf der sich das Kupfer ablösbar ablagert, ein negatives Abbild des entsprechenden Gegenstandes. Es soll z. B. eine Medaille galvanoplastisch hergestellt werden. Man verfertigt mittels Wachs oder Guttapercha einen Abdruck; diese Matrize wird mit Graphit leitend gemacht, indem reinster Graphit, mit Weingeist aufgepinselt, nach dem Trocknen glänzend gebürstet wird. Die so vorgerichtete Form wird mit dem negativen Pole verbunden, als Kathode in das saure Kupferbad gehängt und solange darin verweilen gelassen, bis der Kupferniederschlag die gewünschte Dicke erreicht hat. Auf diese Weise können zahlreiche Abdrücke hergestellt werden.

Galvanische Elemente. In einem galvanischen Elemente gehen chemische Umsetzungen vor sich; diese sind die Quelle der Arbeitskraft, der Bewegungen oder Energie, welche wir den galvanischen Strom nennen. Verwendet man z. B. ein Daniell-Element, bei welchem Zink in verdünnter Schwefelsäure, Kupfer in Kupfervitriollösung steht, so fliesst die positive Elektricität durch den Schliessungsdraht vom Kupfer zum Zink, in der Flüssigkeit vom Zink durch die verdünnte Schwefelsäure, in die poröse Wand (Thonzelle) und die Kupfervitriollösung zum Kupfer. Das Zink verbindet sich mit dem Schwefelsäurerest zu Zinksulfat, das sich löst, der hierbei freigewordene Wasserstoff wandert als Träger der positiven Elektricität (als Wasserstoffjonen, nicht in Form von gasförmigen Wasserstoffmolekülen) zum Kupfer, giebt dort

seine elektrische Leitung ab, wird aber nicht als gasförmiger Wasserstoff frei, sondern zersetzt den Kupfervitriol in Kupfer, welches sich auf dem Kupferblech niederschlägt, und in Schwefelsäure. $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H$. $CuSO_4 + 2H = Cu + H_2SO_4$.

Solange Zink und Kupfervitriol vorhanden sind, dauert dieser Prozess, und damit der elektrische Strom fort.

Die Gesamtmenge der Schwefelsäure bleibt unverändert. Auf ähnlichen chemischen Prozessen beruhen alle anderen galvanischen Elemente. Bei den galvanischen Elementen ist der mit dem positiven Metall, also dem Zink, in Verbindung stehende Pol, nach welchem der positive Strom in ein Gefäss übergeht, der negative Pol oder Kathode. Dagegen ist der Pol, von dem der positive Strom ausgeht (Kupfer, Kohle), also der mit dem negativen Metall in Berührung stehende Pol, der positive Pol oder Anode. Der positive Strom geht vom Zink durch die Thonzelle zur Kohle, von da durch den Leitungsdraht zur Flüssigkeit, die zersetzt werden soll; mit der Kohle muss daher die Anode, mit dem Zink die Kathode verbunden werden.

Zur Unterscheidung der beiden Pole taucht man die Enden der Leitungsdrähte in Jodkaliumstärkelösung. An der Anode bilden sich blaue Wolken, indem das freiwerdende Jod mit Stärke, blaue Jodstärke, bildet. Oder man benützt das sogenannte Polsucherreagenspapier, ein mit einer Lösung von Natriumsulfat, Kaliumnitrat und Phenolphtaleïn in verdünntem Weingeist getränktes, getrocknetes Papier. Letzteres befeuchtet, wird durch den negativen Pol rot (Zinkpol, Kathode).

Elektrolyte sind im allgemeinen Verbindungen eines Säurerestes mit Metall oder Wasserstoff, also Salze oder Säuren in gelöstem oder geschmolzenem Zustande. Hierauf wirkt der elektrische Strom folgendermassen ein:

Die negativen Jonen, die Säurereste, wandern an die Eintrittsstelle des positiven Stromes, an die positive Elektrode oder Anode, geben dort ihre elektrische Ladung ab, treten als chemisch wirksame Atome oder Atomgruppen auf; die positiven Jonen, die Metalle, oder der Wasserstoff wandern umgekehrt an die Austrittsstelle des Stromes, zur negativen Elektrode oder Kathode und werden dort entsprechend verfügbar.

Daniell-Element:

$$\begin{array}{lllll} Zn\,Zn & H_2SO_4 & SO_4Cu & Cu \\ \,Zn & ZnSO_4 & SO_4H_2 & Cu\,Cu \end{array}$$

Grove's Zelle:

$$Zn \quad SO_4{}^{H}_{H} \quad \begin{array}{l} NO_3H \\ NO_2OH \end{array} \quad Pt$$

$$ZnSO_4 \quad \begin{array}{l} HNO_3 \\ HNO_2 \end{array} \quad {}^{H}_{H}O\,Pt$$

Chromsäure-Element:

$$Cr_2O_7Na_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + 2CrO_3$$
$$2CrO_3 + 3H_2SO_4 + 6H = 6H_2O + Cr_2(SO_4)_3.$$

Depolisatoren sind:

CuO	Cu_2O	NO_3H	$CuCO_3$	$HgCl_2$	$Na_2Cr_2O_7$
PbO	Hg_2O	CrO_3	$PbSO_4$	Hg_2Cl_2	$Ca(ClO)_2$
PbO_2	MnO_2	SbO_2	$PbCl_2$	$HgSO_4$	Cl
Pb_3O_4	PbO_2	Pikrinsäure	$AgCl$	Hg_2SO_4	Br
HgO		Nitrocellulose	$PtCl_4$	$KClO_3$	Jod
		$SnSO_4$	$FeCl_3$	$KMnO_4$	O
		$CuCl_2$			
		$Cu(NO_3)_2$		$AgNO_3$	

Bei der Elektrolyse tritt stets eine Zweiteilung ein; stets wird primär der Wasserstoff oder das Metall, oder ein dasselbe vertretende Radikal zur Kathode, und der Rest des Moleküls zur Anode geführt. Hier gehen aber an den Elektroden häufig sekundäre Prozesse vor sich, sei es zwischen den Jonen und dem Material der Elektroden, oder den Jonen und dem Elektrolyten oder dem Wasser, sei es auch zwischen den Jonen untereinander. Wird ein Strom durch eine Kupfer-

sulfatlösung zwischen einer Silberkathode und einer Kupferanode geleitet, so wird die Kathode sehr bald mit Kupfer bedeckt, während die Anode an Gewicht abnimmt, da jedes SO_4-Jon, ein Kupferatom löst. Der Erfolg besteht also darin, dass der Strom das Kupfer von der Anode zur Kathode führt. Ersetzt man die Kupferanode durch Platin, so wird an derselben Sauerstoff frei: $SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$. Dieser Vorgang eignet sich zur Sauerstoffdarstellung.

Nach der Dissociationstheorie hat der galvanische Strom nicht nötig, die Moleküle der Elektrolyte in Jonen zu spalten, sondern letztere sind bereits in der wässrigen Flüssigkeit dissociirt vorhanden und mit betreffenden elektrischen Ladungen behaftet. Die Stromteilung ist gerade durch das Vorhandensein freier Jonen bedingt. Nicht dissociirte Molekel beteiligen sich nicht an der Leitung.

Kupferkarbonate.

Es existieren verschiedene Kupferkarbonate; das normale Kupferkarbonat, $CuCO_3$, ist nicht bekannt. Basische Kupferkarbonate finden sich in der Natur als Malachit, Bergblau, und werden erhalten durch Fällen von Kupfersulfatlösung mit Natriumkarbonatlösung, wobei ein Teil der Kohlensäure entweicht. Dieser Niederschlag entspricht der Formel $CuCO_3Cu(OH)_2$. Diese Verbindung entsteht auch als Patina bei der Einwirkung feuchter und kohlensäurehaltiger Luft auf Kupfer (s. bei Kupfer). Ein anderes basisches Salz ist die Kupferlasur, $2CuCO_3Cu(OH)_2$. Die Kupferkarbonate sind grünliche bis bläuliche Pulver, leicht löslich in Ammoniak.

Sie finden vielfach als Farben Verwendung, so das Bergblau, gepulverte Kupferlasur, welches von England aus in den Handel kommt. Das künstliche Bergblau hat eine andere Zusammensetzung und wird erhalten durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Kalkhydrat und ist somit ein Gemenge von Kupferhydroxyd mit Gips. Dem künstlichen Bergblau ähnlich ist das Kalkblau, das sogenannte Bremerblau. Das Berggrün ist gepulverter Malachit und wird auch künstlich hergestellt durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Sodalösung. Das Bremergrün ist eine Mischung von Kupferhydroxyd mit basisch schwefelsaurem Kupfer.

Kupferarsenit,

arseniksaures Kupfer, Cuprum arsenicosum, $CuHAsO_{32}$.

Diese Verbindung, früher als Scheele'sches Grün vielfach als Farbe angewandt, wird erhalten durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit arsenigsaurem Natrium. Es ist sehr giftig. Hierzu gehört auch das Schweinfurter Grün, arsenig-essigsaures Kupfer mit der Formel $Cu(C_2H_3O_2)_2CuHAsO_3$. Diese besonders früher vielfach verwendete grüne Farbe, welche unter den verschiedenartigsten Namen im Handel ist (Wiener-, Neu-, Kasseler-, Pariser-, Kaiser-, Hamburger-, Deckgrün u. s. w.), wird vielfach hergestellt durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Kupfer mittels arsenigsaurem Natrium. Das Schweinfurter Grün ist jetzt durch viele andere, gleich schöne Farben ersetzt.

Die Anwendung dieser giftigen Farben in Form von Wasser- oder Leimfarben, zur Herstellung des Anstriches von Fussböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- und Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder Klappläden, Vorhängen, Möbelstoffen, Tapeten u. s. w. ist durch das Reichsgesetz ausgeschlossen.

Kupfernitrat,

Cuprinitrat, salpetersaures Kupfer, Cuprum nitricum, $Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$,

dunkelblaues Salz, erhalten durch Lösen von Kupfer in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung; in Wasser und Alkokol leicht löslich. Beim Erhitzen zerfällt es in Salpetersäure und Kupferoxyd.

Infolge dieser Eigenschaften dient es zum Schwarzfärben von Kupfer, Messing und Eisen, indem diese Metalle in eine koncentrierte alkoholische Lösung des Salzes getaucht und dann erhitzt werden. Das hinterbleibende Kupferoxyd haftet fest auf den Metallen und bildet ein schönes, mattes Schwarz.

Kupfersulfid,

Schwefelkupfer, Cuprum sulfuratum, CuS,

wird erhalten durch Fällen einer Kupferoxydsalzlösung mit Schwefelwasserstoff; in verdünnten Säuren unlösliches, schwarzes Pulver, welches sich an der Luft leicht oxydiert, im Wasserstoffstrom erhitzt, in Kupfersulfür, Cu_2S, übergeht.

Es wird angewandt als Farbe, als sogenanntes Ölgrün, auch Ölblau, indem es, mit Firnis verrieben, schönes Veilchenblau giebt (Kupferindigo). Weiters wird es verwendet im Anilinschwarzdruck. Wenn Kupfersulfid mit salzsaurem Anilin und chlorsaurem Kali gemischt und gedruckt wird, so wird das Kupfersulfid zu Kupfersulfat oxydiert, welch letzteres mit dem Anilin Anilinschwarz giebt.

Phosphorkupfer,

Kupferphosphid,

wird erhalten, indem Phosphorstangen oder amorpher Phosphor in geschmolzenes Kupfer untergetaucht werden. Es enthält 15—16 % Phosphor. Anwendung zur Herstellung von Phosphorbronze.

Kieselsaures Kupfer,

erhalten durch Fritten einer Mischung von Kupferoxyd (15), Quarz (70), Kreide (25), Soda (6), bildet das sogenannte ägyptische Blau, welches bereits den Römern bekannt war.

Die Kupferoxydsalze haben eine blaue oder grüne Farbe, die neutralen sind in Wasser löslich. Die Kupferverbindungen geben, mit wasserfreier Soda auf der Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, ein rotes, duktiles, oxydierbares Metallkorn oder eben solche Metallflitter. Die Boraxperle wird durch Kupferverbindungen in der Oxydationsflamme grün gefärbt, in der Reduktionsflamme bleibt sie farblos. Kupfersalze, mit Salzsäure befeuchtet, erteilen der Flamme eine blaugrüne Färbung. In Kupfersalzlösungen erzeugen Alkalien einen hellblauen Niederschlag von Cuprihydroxyd, löslich in Ammoniak. Ferrocyankalium fällt in verdünnten Säuren unlösliches braunes Ferrocyankupfer; sehr empfindliche Reaktion. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus Kupfersalzen schwarzes, in

Salpetersäure und Cyankalium lösliches Kupfersulfid. Aus Kupfersalzlösungen schlägt sich auf Eisen selbst in den verdünntesten Lösungen eine metallische Schichte von Kupfer nieder. (Empfindliche und einfache Prüfung, z. B. von Fruchtsäften u. s. w. auf Kupfergehalt.)

Silber.

Argentum.

Atomgewicht: Ag = 108.

Dieses schon den Alten bekannte Metall findet sich sehr verbreitet, teils gediegen (Amerika, Österreich, Norwegen, Italien, Russland, Schweden, Japan, Deutschland u. s. w.), mehr aber in Erzen, von denen für die Silbergewinnung besonders wichtig sind die geschwefelten Erze, die sogenannten edlen Silbererze. Das sind Verbindungen des Silbers mit Schwefel allein oder mit Arsen, Antimon und Schwefel, so der Silberglanz, Ag_2S (Sachsen, Böhmen, Ungarn, Norwegen, Sibirien, Chili und Peru), dunkles Rotgiltigerz, $3Ag_2SSb_2S_3$, helles Rotgiltigerz, $3Ag_2SSb_2S_3$. Zum grossen Teile wird das Silber aber aus dem gewöhnlichen Bleiglanz, welcher fast ausnahmslos einen geringen Silbergehalt besitzt und aus den Fahlerzen (Verbindungen von Kupfer, Silber, Eisen, Zink und Quecksilber mit Antimon, Arsen und Schwefel) und aus den silberhaltigen Kupfer- und Schwefelkiesen gewonnen. Die Verarbeitung dieser Erze auf metallisches Silber ist eine sehr mannigfache. Dieselbe geschieht 1) entweder durch Verarbeitung des bei der Bleigewinnung erhaltenen silberhaltigen Werkbleis (s. d.), 2) auf nassem Wege durch Lösen des Silbers und Ausscheidung desselben aus seinen Lösungen, 3) durch Amalgamation, wobei besonders silberarme Erze mit Quecksilber in Silberamalgam übergeführt werden, aus welchen das Silber durch Destillation von Quecksilber getrennt wird. Enthalten die Erze auch Gold, so enthält das daraus gewonnene Silber alles Gold, und wird dieses durch Scheidung gewonnen. Beim ersten Verfahren werden die silberhaltigen Erze nach vorheriger mechanischer Bearbeitung durch Pochen und Schlemmen mit Bleierzen oder Blei geschmolzen. Das erhaltene silberhaltige Blei wird, wenn verhältnismässig silberreich, auf dem Treibherde verarbeitet, indem bei Einwirkung der Gebläseflamme und Luft sich das Blei zu Bleioxyd oxydiert, welches schmilzt und in diesem Zustande entfernt wird, während das edle Metall Silber zurückbleibt. Ist alles Blei entfernt, so erscheint das Silber im geschmolzenen Zustande mit weisser, glänzender Oberfläche (Silberblick). Silberarmes Blei wird durch Schmelzen und Abkühlen, wobei das silberreichere Blei länger flüssig bleibt als das Blei und so von dem letzteren durch

Abgiessen getrennt werden kann, silberreicher gemacht (Pattison's Prozess). Auch mittels Zink wird silberhaltigem Blei Silber entzogen, die Zinksilberlegierung als Schaum abgenommen und mit Wasserdampf zersetzt, $ZnAg + H_2O = ZnO + H_2 + Ag$ (Zinkentsilberung). Bei dem nassen Verfahren wird das Silber aus den allein oder unter Zusatz von Kochsalz gerösteten Erzen als schwefelsaures Silberoxyd oder Chlorsilber mittels heisser Kochsalzlösung, Natriumthiosulfat u. s. w. in Lösung gebracht, und aus diesen Lösungen das Silber entweder mittels Kupfer oder Eisen oder auch elektrolytisch gefällt. Bei der Amalgamation werden die Erze mit Quecksilber, welches Silber löst, nachdem dasselbe aus Chlorsilber und Schwefelsilber ausgeschieden ist, behandelt, und das erhaltene Silberamalgam durch Destillation vom Quecksilber befreit. Alles so erhaltene Silber ist nicht rein und enthält noch geringe Mengen anderer Metalle. Durch Raffinieren oder sogenanntes Feinbrennen wird es gereinigt. Dies geschieht entweder durch oxydierendes Schmelzen auf Herden oder in Tiegeln unter Zusatz von Salpeter und Borax, in neuerer Zeit aber grösstenteils auf elektrolytischem Wege. Hierbei wird das zu raffinierende Silber in Platten in Mousselinbeutel eingenäht und als Anode in verdünnte Salpetersäure gehängt, während als Kathode ein Silberblech vorhanden ist. Silber und Kupfer lösen sich auf, während die anderen Metalle, Gold, Platin, Blei ungelöst in dem Beutel sich ansammeln. Das Silber wird sodann auf der Silberkathode chemisch rein ausgeschieden, während das Kupfer in Lösung bleibt. Aus kupferhaltigen Legierungen stellt man reines Silber dar, indem man dieselben in Salpetersäure löst, das Silber mit Salzsäure als unlösliches Chlorsilber ausfällt, wobei das Kupfer und andere Metalle in Lösung bleiben. Das Chlorsilber wird dann gewaschen, getrocknet und mit Soda und Borax geschmolzen, wobei das Silber als Silber-Regulus zurückbleibt. Auch kann man das feuchte Chlorsilber mit Zink oder mit alkalischer Traubenzuckerlösung reduzieren und das ausgewaschene graue Silberpulver zusammenschmelzen. Die vollständige Reduktion des Chlorsilbers erkennt man daran, dass sich eine Probe des reduzierten Silbers vollständig klar in Salpetersäure lösen muss. Anderenfalls ist noch Chlorsilber zugegen. Eine andere Methode, reines Silber aus kupferhaltigen Legierungen herzustellen, besteht darin, dass man dieselbe in Salpetersäure löst, zur Trockene abdampft, und das Gemenge der Nitrate zum Schmelzen erhitzt und darin erhält, bis die Masse schwarz geworden ist, d. h. bis sich das Kupfernitrat zu zersetzen beginnt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in destilliertem Wasser gelöst, filtriert und durch Verdünnen mit Wasser auf einen Gehalt von 2 % Silber gebracht. Man macht sie sodann in der Kälte durch Hinzufügen von Ammoniak stark ammoniakalisch und setzt Natriumbisulfitlösung (40 %) zu, bis eine Probe der blauen Flüssigkeit beim Kochen entfärbt wird. Beim Stehen fällt dann fast alles Silber krystallinisch aus, der Rest dann noch beim Er-

wärmen auf 60—70° C. Das Silber wird mit Wasser gewaschen, welchem etwas Ammoniak zugefügt ist; das Kupfer bleibt in der ammoniakalischen Lösung als Oxydulsalz. Das reine kompakte Silber ist von weisser Farbe, starkem Metallglanz, welcher besonders beim Polieren hervortritt; es ist ein edles Metall, d. h. es oxydiert sich nicht an der Luft, doch wird es an schwefelwasserstoffhaltiger Luft gebräunt, bezw. geschwärzt (fälschlich Oxydation oder Oxydieren von Silber genannt, während es eigentlich eine Schwefelung ist infolge Bildung von Schwefelsilber). Das Silber hat ein specifisches Gewicht von 10,5 und schmilzt bei ca. 1000° C., bei noch höherer Temperatur ist es flüchtig. Beim Schmelzen absorbiert es Sauerstoff (22 Volumprozente), verbindet sich aber nicht damit und giebt denselben beim Erkalten wieder ab (sogenanntes Spratzen). Gleich dem Golde besitzt das Silber grosse Dehnbarkeit; es lässt sich walzen und zu verdünnten Blättchen ausschlagen (Blattsilber). Mit anderen Metallen, besonders Gold, Kupfer u. dgl. bildet es Legierungen, welche härter sind als das reine Silber und deshalb vielfache technische Anwendung finden zu Schmucksachen und Legierungen, Münzen u. dgl. Dieser Zusatz anderer Metalle verringert im allgemeinen die Dehnbarkeit des Silbers, ausgenommen Kupfer und Gold. Salpetersäure löst das Silber leicht, konzentrierte Schwefelsäure beim Erwärmen. Mit Salzsäure behandelt, bildet sich auf der Oberfläche des Silbers eine dünne Schichte Chlorsilber, welche das Metall vor dem weiteren Angriffe schützt. Durch Königswasser wird das Silber in Chlorsilber übergeführt. Mit den Halogenen verbindet sich das Silber direkt. In fein verteiltem Zustande bildet das Silber ein graues Pulver; ausserdem bildet es in Wasser lösliche kolloïdale Modifikationen, so das weisse, rote, dunkelblaue und gelbe Silber (allotropisches Silber). Das Silber ist einwertig.

Eine solche Lösung erhält man z. B., wenn einer Lösung 40 g Natriumhydroxyd, 40 g Dextrin in 2 l Wasser eine Lösung von 28 g Silbernitrat, in möglichst wenig Wasser gelöst, zugegeben wird. Der entstehende Niederschlag von Silber löst sich beim Auswaschen. Die 1 prozentige Lösung ist schwarz, wird beim Verdünnen rot und dann gelblich. Kolloïdale wässerige Lösungen nennt man Hydrosole, hier z. B. Silberhydrosole.*)

Das Silber wird in sehr reichlicher Menge produziert. Deutschland allein erzeugt aus deutschen Erzen ca. 180000 Kilo im Jahre im Werte von ca. 20 Millionen Mark. Der Wert des Silbers ist in letzterer Zeit beständig gesunken, was eine Folge der gesteigerten Produktion und der verbesserten Fabrikationsmethoden ist. Die Goldproduktion und die Technik derselben ist aber nicht in demselben Masse gestiegen. Während früher das Wertverhältnis von Gold und Silber 1:15,5 war, ist das-

*) Ersetzt man in den Hydrosolen das Wasser durch organische Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, so erhält man die sogenannten Organosole, z. B. Alkohosol, Glyzerosol u. s. w. Hydrogel nennt man das koagulierte Kolloïd.

selbe gegenwärtig 1:25. Die Silbergewinnung ist eine sehr hoch entwickelte Industrie im Gegensatze zur Goldgewinnung. Auch treten die Silbererze meist in Massen und in koncentrierter Form auf, während das Gold gediegen nur sehr spärlich vorkommt, und die Golderze verhältnismässig sehr goldarm sind. (Weiteres s. bei Gold.)

Silberlegierungen, Silbermünzen: Deutsche und grössere österreichische Münzen: 900 Silber und 100 Kupfer, englische Silbermünzen 925 Silber, 75 Kupfer, kleinere österreichische Silbermünzen 375—520 Silber und 625 480 Kupfer.

Silberschlaglot von grosser Festigkeit zum Löten von silbernen Gegenständen, auch von anderen Metallen, z. B. Löten der Bandsägeblätter, von Messing, Kupfer, Stahl und Eisen, besonders für Gürtler und Bronzearbeiter. Das Silberschlaglot wird in Stäbchen gegossen und beim Gebrauche kleine Stückchen davon genommen.

66 Teile Silber, 24 Teile Kupfer, 10 Teile Zink, oder:
4 Teile Silber, 3 Teile Messing.

Nach Abbas: 11 Teile Silber, 4 Teile Messing, 1 Teil Zink,
oder 16 „ „ 5 „ „ 1 „ „

Ein strengflüssigeres Silberschlaglot besteht aus: 3 Teilen Silber, 1 Teil Kupfer.

Im Gegensatz zu dem zinkhaltigen Lot ist dieses Lot sehr dehnbar und bricht nicht beim Hämmern und Biegen.

Weiches Silberlot zum Nachlöten schon gelöteter Stellen, wobei keine besondere Festigkeit erforderlich ist;

3 Teile Silber, 2 Teile Kupfer, 1 Teil Zink,
oder 1 Teil „ 1 Teil Messing,
„ 7 Teile „ 3 Teile Kupfer, 2 Teile Zink.

Leichtflüssiges Silberlot für geringere Arbeiten: 5 Teile Silber, 6 Teile Messing, 2 Teile Zink.

Dem Silberlot ähnliches Lot: 76 Teile Messing, 18 Teile Zink, 6 Teile Silber.

Die Silbergegenstände des Handels enthalten meistens 75% Silber und werden dann als 12lötig bezeichnet.*) Silber allein

*) Der Silbergehalt wird im gewöhnlichen Leben in Deutschland immer nach der Anzahl der Lote bestimmt, welche eine Mark (= 16 Lote) Silber enthält. Z. B. 12lötiges Silber enthält in 16 Teilen 12 Teile Silber = 75%. Gesetzlich ist die Angabe in Tausendstel.

Unterscheidung echten Silbers oder Silberüberzuges auf Metallen von silberähnlichen Legierungen. Man bedient sich hierzu einer kalt gesättigten Lösung von doppelchromsaurem Kali in reiner Salpetersäure von 1,2 specifisches Gewicht. Nachdem der zu prüfende Gegenstand mit Weingeist zur Entfernung eines etwas vorhandenen Lacküberzuges behandelt wurde, bringt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen obiger Probeflüssigkeit auf denselben, und spült dann den hierdurch entstandenen Fleck mit etwas Wasser ab. Bei Vorhandensein von Silber ist der entstandene Fleck infolge gebildeten, chromsauren Silbers blutrot, und wird durch das Abspülen mit Wasser nicht fortgespült, sondern bleibt unverändert. Die Probeflüssigkeit erzeugt auf:

Neusilber: braune Färbung, nach dem Abspülen keinen Fleck.
Britannia: schwarzen Fleck.
Platin: keine Veränderung.
Quecksilber: rötlichbraunen Fleck, der beim Abspülen verschwindet.
Blei und Wismuth: gelben Niederschlag.
Zink: wird stark geätzt, kein Fleck nach dem Abspülen.
Zinn: gelber Fleck.

Bei sehr schwach versilberten Waren, z. B. Knöpfen, die nur eine hauchdünne Schichte Silber erhalten, lässt diese Probe im Stich, da die geringe Menge sich bildenden chromsauren Silbers nicht

ist zu weich zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, andererseits bergen die kupferhaltigen Silberlegierungen eine gewisse Gefahr in sich, indem in sauren Flüssigkeiten Kupfer aufgelöst wird. Gut galvanisch versilberte Waren, Löffel u. dgl. sind daher den kupferhaltigen Silberlegierungen vorzuziehen. Da das Silber an schwefelwasserstoffhaltiger Luft anläuft, so überzieht man es, um Gegenstände blank zu erhalten, mit Zaponlack. Die Gegenstände erhalten dadurch einen dünnen Überzug von Celluloid, welcher hinreicht, um das Silber blank zu erhalten. Silberlegierungen mit mehr als 15 % Kupfer haben eine gelbliche Farbe.

Um solchen Gegenständen die weisse Farbe des Silbers zu geben, werden sie bei Luftzutritt geglüht, wodurch das an der Oberfläche befindliche Kupfer sich oxydiert zu Kupferoxyd. Hierauf wird der Gegenstand in verdünnte Schwefelsäure, 1:10, oder in eine heisse Weinsteinlösung, 1:30, gebracht, worin sich das gebildete Kupferoxyd löst, und eine silberweisse Oberfläche zurückbleibt. Dieselbe ist matt und wird durch Polieren glänzend. Diesen Prozess heisst man das Weisssieden der Silbergegenstände. Angelaufene Silbergegenstände werden durch Putzen mit einem reinen, wollenen Lappen, welcher in 5 %ige Cyankalilösung oder in 30 %ige Lösung von unterschwefligsaurem Natron getaucht ist, gereinigt.

Scheidung von Gold und Silber in Legierungen. Legierungen, welche weniger als 15 % Silber enthalten, werden mit Königswasser behandelt. Es scheidet sich hierbei alles Silber als Chlorsilber ab, während alles Gold in Lösung geht, aus welcher Lösung es mit Eisenvitriollösung gefällt werden kann. Enthält eine Legierung mindestens 70 % Silber, so kann die Trennung mittels Salpetersäure bewerkstelligt werden, indem letztere dann alles Silber löst, während das Gold ungelöst zurückbleibt. Legierungen, welche zwischen 15 und 70 % Silber

sichtbar wird, resp. sich in der vorhandenen Salpetersäure löst. Auch solche dünne Versilberung kann mit obiger Probeflüssigkeit erkannt werden, wenn man nach G. Buchner die obige Lösung mit dem gleichen Volumteil Wasser verdünnt, anwendet, oder zuerst auf den Gegenstand einen kleinen Tropfen Wasser bringt und hierauf mittels eines Capillarröhrchens einen kleinen Tropfen der unverdünnten Lösung einführt. Auf diese Weise ausgeführt, erhielt man auch bei sehr schwach versilberten Waren einen deutlichen roten Fleck. Nach Rössler reibt man das zu prüfende Metallstück auf dem Probierstein und benetzt den entstandenen Strich mit Salpetersäure, wodurch er verschwindet. Hierauf giebt man mit einem Glasstäbchen etwas Salzsäure zu; entsteht dadurch eine weisse, käsige Trübung (Chlorsilber), die auf Zusatz von Wasser nicht verschwindet, oder bei schwacher Versilberung oder silberarmer Legierung eine schwache Opalescenz, so ist die Gegenwart von Silber sicher. Noch zweilötiges Silber giebt diese Reaktion deutlich.

Zur Feststellung leichter Versilberung giebt Finkener folgendes Verfahren: Man fasst den zu untersuchenden Gegenstand mit einer Pinzette, spritzt ihn mit Alkohol und hinterher mit Äther ab, legt ihn eine Minute auf Filtrierpapier und betupft denselben nun mit einer 1½ % Lösung von zweifach Schwefelnatrium. Nach zehn Minuten spült man mit Wasser ab. War der Gegenstand versilbert, so hat derselbe einen vollen, runden, stahlgrauen Fleck erhalten. Eine ähnliche Erscheinung zeigt nur noch verzinktes Kupfer; dieser Fleck ist aber matter und entsteht schneller. Diese Probe ist höchst empfindlich. Die Schwefelnatriumlösung stellt man dar durch Kochen von 30 g krystallisiertem Schwefelnatrium, mit 10 Kubikcentimeter Wasser und 4,2 g Schwefelblumen bis zur Lösung und Verdünnen zu 1 Liter.

Absilbern. Von versilberten Kupferwaren lässt sich das Silber gewinnen, indem man dieselben mit konzentrierter Schwefelsäure, der 5 % Natronsalpeter zugesetzt sind, behandelt.

enthalten, können nicht direkt mit Salpetersäure behandelt werden, da nicht alles Silber in diesem Falle in Lösung geht. In diesem Falle wird die Legierung mit der dreifachen Menge Blei zusammengeschmolzen, aus welcher Legierung dann Salpetersäure nebst dem Blei auch alles Silber löst. Konzentrierte Schwefelsäure löst beim längeren Erwärmen bei jedem beliebigen Silbergehalt alles Silber, während das Gold ungelöst bleibt. Das Gleiche geschieht beim Schmelzen der Legierung mit Kaliumbisulfat.

Silberoxyd,

Argentum oxydatum, Ag_2O.

Silberoxyd wird erhalten durch Fällen einer Silbersalzlösung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd als dunkelbraunschwarzer Niederschlag, welcher etwas in Wasser löslich ist und demselben alkalische Reaktion erteilt. Silberoxyd hat stark basische Eigenschaften und zersetzt sich bei 250° C. in Silber und Sauerstoff. In Ammoniak ist das Silberoxyd leicht löslich. Diese Lösung liefert beim Verdunsten schwarze Kryställchen von der Zusammensetzung Ag_2O2NH_3, welche bei Berührung und Stoss explodieren (Knallsilber). Ausser dieser Verbindung bildet das Silber mit Sauerstoff noch die Verbindung Ag_4O, Silbersuboxyd, welches sich beim Zusammenbringen von Antimonoxyd mit einer ammoniakalischen Silberlösung bildet, $Sb_2O_3 + 4Ag_2O = Sb_2O_5 + 2Ag_4O$, und das Silbersuperoxyd, Ag_2O_2, welches bei der Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber entsteht.

Silberchlorid,

Chlorsilber, Hornsilber, $AgCl$.

Das Chlorsilber kommt in der Natur als sogenanntes Silberhornerz in Sachsen, Böhmen, Chili, Peru, Mexiko und Sibirien vor und entsteht stets, wenn eine Silbersalzlösung mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid versetzt wird, als weisser, käsiger Niederschlag, welcher am Sonnenlichte und durch die chemisch wirksamen Strahlen, z. B. Magnesiumlicht, elektrisches Licht, sich zuerst violett, dann schwarz färbt. Das Chlorsilber ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich, etwas mehr in Lösungen von Chloriden, z. B. Kochsalz, leicht löslich in Ammoniak, Cyankalium, unterschwefligsaurem Natron, Natriumsulfit, Ammoniumkarbonat, Rhodankalium, Thiokarbamid u. s. w. unter Bildung löslicher Doppelverbindungen. Beim Trocknen unter Lichtabschluss giebt das Chlorsilber bei 100° C. ein weiches, weisses, bei höherer Temperatur ein hartes Pulver, beim Schmelzen eine hornartige, harte Masse. Das Chlorsilber bildet je nach der Art seiner Fällung verschiedene Modifikationen, und unterscheidet man ein gallertartiges, käsig flockiges, pulverförmiges, körnig-schuppiges und krystallinisches Chlorsilber, welche Modifikationen besonders in der Photographie eine bedeutsame Rolle spielen. Das Chlorsilber dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung reinen Silbers und wird entweder durch Schmelzen mit Soda, durch Zink oder Zinkstaub, durch Kochen mit Traubenzucker und Natronlauge oder

mit Hydroxylaminnatronlauge zu Silber reduziert. Anwendung findet das Chlorsilber besonders in der Photographie, in der Glasmalerei (gelbe Gläser), in der analytischen Chemie zur Bestimmung des Chlors, Broms, Jods einerseits, des Silbers andererseits.

Silberbromid,

Bromsilber, $AgBr$,

entsteht durch Fällen von Silbersalzlösungen durch lösliche Bromide, z. B. Kaliumbromid in Form eines schwach gelben Niederschlages, unlöslich in Wasser und Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak (Unterschied von Chlorsilber). Im allgemeinen ist es dem Chlorsilber sehr ähnlich, wird am Lichte geschwärzt, bildet verschiedene Modifikationen, so das flockige, und zwar flockig weisse und flockig gelbe, je nachdem beim Fällen ein Überschuss von Silbersalz oder Bromsalz vorhanden ist. Das flockige Silberbromid geht beim Schütteln in pulverig-weisses oder pulverig-gelbes Bromsilber über. Wenn das flockige oder pulverförmige Bromsilber unter Wasser erhitzt wird, so erhält man das körnige Bromsilber. Diese Modifikationen haben eine grosse Bedeutung in der Photographie; besonders bei der Herstellung der Bromsilbergelatine-Emulsionsplatten spielen diese Modifikationen eine hervorragende Rolle. Das körnige Bromsilber z. B. ist das wichtigste und das lichtempfindlichste. Durch Erhitzen im Chlorstrom wird Bromsilber in Chlorsilber übergeführt.

Silberjodid,

Jodsilber, AgJ,

erhält man als gelben Niederschlag durch Fällen einer Silbersalzlösung mit einem löslichen Jodsalz in Form eines gelben, in Wasser, Salpetersäure und Ammoniak unlöslichen Niederschlages (Unterschied von Chlorsilber). Durch Chlor oder Brom wird es in Chlor- resp. Bromsilber übergeführt. Das Jodsilber wird durch Reduktion mit Zink und Traubenzucker (s. bei Chlorsilber) nicht vollständig zu Silber reduziert. Wird eine gemischte Lösung eines Chlorides und Bromides mit Silberlösung unvollständig ausgefällt, so fällt mit den ersten Anteilen Chlorsilber sämtliches Bromsilber aus.

Photographie (Photochemie). Die Photographie beruht auf der chemischen Wirkung der Strahlenenergie des Lichtes. Von den verschiedenen Strahlen des Lichtes werden verschiedene Stoffe verschieden beeinflusst. Nur solche Strahlen, welche absorbiert werden, üben chemische Wirkungen aus. Im allgemeinen üben Strahlen kürzerer Wellenlänge am meisten chemische Wirkungen aus. Die Wirkung des Lichtes auf lichtempfindliche Stoffe ist eine Arbeitsleistung; die Veränderungen, welche das Licht auf gewisse Substanzen hervorbringt, sind meist nicht direkt sichtbar und können erst durch gewisse Einwirkungen anderer Stoffe sichtbar werden (sog. Entwicklung siehe später). Bei der Photographie leistet das Licht die Arbeit, d. i. die Zersetzung einer Silberverbindung (Chlorsilber, Bromsilber). Das Chlorsilber absorbiert die violetten Strahlen und wird dadurch zersetzt. Die Zersetzung des Chlorsilbers wird durch Beimengung gewisser Farbstoffe zu demselben erhöht,

indem die Farbstoffe die von ihnen absorbierten Lichtschwingungen an das Chlorsilber übertragen. Die erste Methode der Photographie (Daguerre) bestand darin, dass man eine mit Joddämpfen behandelte Silberplatte (dünne Jodsilberschichte), in der Camera obscura kurze Zeit dem Licht aussetzte; es gab sich keine sichtbare Veränderung zu erkennen (latentes Bild); wurde jedoch die belichtete Platte den Dämpfen von Quecksilber ausgesetzt, so verdichteten sich diese hauptsächlich und am kräftigsten an den vom Lichte getroffenen Stellen. Man erhielt so ein negatives Bild, d. h. ein solches, in welchem die vom Licht getroffenen Stellen schwarz, die Schatten aber weiss waren. Der Daguerrotypie folgte das ältere sogenannte nasse Verfahren. Wird eine Glasplatte mit einer Collodiumlösung, welche Chlor-, Brom- oder Jodsalze gelöst enthält, übergossen, und nach dem Verdunsten des Äthers die hinterbleibende Schicht (Jod und bromsalzhaltiges Collodiumhäutchen) im Dunkeln in eine Silberlösung getaucht, so bildet sich eine lichtempfindliche Schicht von Chlor-, Brom- oder Jodsilber. Kurze Zeit dem Lichte ausgesetzt, erhält man auch hier kein sichtbares Bild, doch sind die vom Lichte getroffenen Stellen derart verändert worden, dass sich dort teils Silberchlorür und teils molekular verändertes Chlor — Brom- bezw. Jodsilber gebildet hat. Diese vom Lichte veränderten Stellen haben die Eigenschaft, wenn sie in eine Flüssigkeit kommen, in der sich Silber in fein verteiltem Zustande ausgeschieden befindet (z. B. Silbernitratlösung mit Eisenvitriol- oder Pyrogallussäurelösung), dass sie das Silber an den belichteten Stellen fixieren (Entwicklung des Bildes). Indem hiernach das in der Schichte befindliche, noch unzersetzte Silberhaloidsalz mittels Cyankalium oder unterschwefligsaurem Natrium entfernt wird (Fixieren), erhält man ein negatives Bild. Je länger das Bild im Entwickler ist, desto dichter wird das sich auf den belichteten Stellen festsetzende Silber. Dieses ältere Verfahren wird gegenwärtig nur wenig mehr ausgeführt, indem es durch die sogenannten Bromsilberemulsionen verdrängt wurde. Hierbei wird die Glasplatte mit einer Emulsion von frisch gefälltem Bromsilber in Gelatinelösung überzogen. Nach der Belichtung entsteht auch hier zunächst ein latentes Bild, welches entwickelt werden muss. Hierzu dienen die verschiedensten Reduktionsmittel, welche an den belichteten Stellen das Bromsilber der Schichte zu Silber reduzieren, während sie unverändertes Bromsilber nicht zersetzen, z. B. Hydrochinon, alkalische Pyrogallussäurelösung, Kaliumferrooxalatlösung, Eikonogen, Metol u. s. w. Nachdem das Bild genügend stark erschienen oder entwickelt ist, wird das überschüssige Bromsilber mit unterschwefligsaurem Natrium (Fixiersalz) entfernt, indem das letztere mit dem Bromsilber ein leicht lösliches Doppelsalz bildet. Das erhaltene Negativbild auf der Glasplatte wird durch Belichtung auf gesilbertes Albuminpapier übertragen (oder Chromgelatinepapier, Eisenpapier, d. i. Eisenoxydsalz in Verbindung mit organischen Substanzen, z. B. Weinsäure), worauf man ein positives Bild erhält. Silbersalze sind besonders lichtempfindlich für blaue, violette und ultraviolette Strahlen. Durch Zusatz von organischen Farbstoffen zur Gelatine — oder Collodiumemulsion wird die Empfindlichkeit erhöht, indem dann die Silberverbindungen auch von den längeren Strahlen verändert werden (orthochromatische Platten). Als Entwickler dienen Silber aus seinen Lösungen reduzierende Substanzen. Man unterscheidet saure und alkalische Entwicklungsflüssigkeiten. Letztere wirken im allgemeinen schneller. Ausserdem werden den Entwicklern noch verschiedene andere Körper zugesetzt, welche teils als Verzögerer, teils als Beschleuniger der Wirkung, auch als Konservierungsmittel dienen. Eine Verzögerung der Reduktion bewirken z. B. die Bromide und Chloride der Alkalien, beschleunigend auf den Prozess wirken Alkalien, wie Pottasche, Soda, Natriumhydroxyd, Ammoniak u. s. w. Als Konservierungsmittel dient Natriumsulfit. Von den Silberhalogensalzen, welche beim photographischen Prozess verwendet werden, ist das Chlorsilber am leichtesten, das Bromsilber schwerer, das Jodsilber am schwersten reduzierbar. Eine Verstärkung des Silberbildes wird mittels Quecksilber bewirkt. Es bildet sich hierbei ein Doppelsalz ($Ag + HgCl = AgHgCl_2$), welches dann mit oxalsaurem Eisen behandelt wird. Hier-

durch wird eine Verbindung des Quecksilbers mit Silber niedergeschlagen, welche eine dunklere Farbe besitzt, als zuerst das Silber allein. Als abschwächendes Mittel dient Cyankaliumlösung, welche Silber in Lösung bringt. Als Fixierbad werden 10%ige Lösungen von Natriumhyposulfit angewandt, eventuell mit Zusatz von Natriumbisulfit (saure Fixierbäder). Das photographische Bild besteht aus metallischem Silber (nebst geringen Mengen von Silberchlorür). Diese Silberbilder haben eine hässliche, lehmgelbe oder fuchsige Farbe, weshalb ihnen durch Vergolden, sogenanntes Tonen, eine bessere Farbe gegeben wird. Dies geschieht durch die sogenannten Goldbäder. Es sind das verdünnte Goldlösungen, deren Wirkung darauf beruht, dass sich das Siber des Bildes mit dem Goldchlorid umsetzt in Chlorsilber und Gold, so dass schliesslich das getonte photographische Bild grösstenteils aus einer Goldschichte besteht. $AuCl_3 + Ag_3 = 3\,AgCl + Au$. Das entstandene Chlorsilber wird durch unterschwefligsaures Natrium ausgezogen, auch wird solches den Goldbädern vom Anfang an zugesetzt, sogenannte Tonfixierbäder. Die Goldbäder werden entweder neutral oder alkalisch angewandt. Etwa im Goldchlorid vorhandene freie Salzsäure wird durch Zusatz von essigsaurem Natrium beseitigt, indem sich Chlornatrium und freie Essigsäure bilden. Die sauren und neutralen Goldbäder greifen die Silberbäder verhältnismässig stark an, während die alkalischen Goldbäder, in welchen sich das Gold nicht als Goldchlorid, sondern als Goldmonochlorid befindet, von weniger energischer Einwirkung sind. (Siehe auch bei Goldchlorid.) Jedes photographische Bild muss nach der Fertigstellung vollkommen mit Wasser ausgewaschen werden. Bleiben Reste von Natriumthiosulfat zurück, so wird mit der Zeit Schwefel frei, welcher dann auf dem Bilde Flecken (Schwefelsilber) hervorruft; sogenanntes Vergilben.

Silbercyanid,

Cyansilber, Argentum cyanatum, AgCN.

In Silbersalzlösungen erzeugen Blausäure oder Cyankalium (hier bei Vermeidung eines Überschusses) einen weissen flockigen, dem Ansehen nach dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag von Cyansilber, CNAg. Dasselbe löst sich leicht im Überschuss von Cyankalium zu einem leicht löslichen Doppelsalz, CNAg—CNKa; ebenfalls löst sich das Cyansilber leicht in Ammoniak, nicht in verdünnten Säuren. Am Lichte wird das Cyansilber (Unterschied von Chlorsilber) nicht verändert; beim Erhitzen zerfällt es (Unterschied von Chlorsilber) in metallisches Silber, Cyangas und braunschwarzes festes Paracyan, $(CN)x$. Eine Lösung des Doppelsalzes Silberkaliumcyanid, welche etwas überschüssiges Cyankalium enthält, dient zur galvanischen Versilberung*) und zum Silbersud. Aus einer solchen Lösung wird das Silber durch Säuren als Cyansilber (unter Entwicklung von Blausäure — Vorsicht!) oder durch Schwefelammonium als Schwefelsilber gefällt.

Lösungen von Silberkaliumcyanid verändern sich an der Luft und beim längeren Stehen, woraus sich Störungen beim Betriebe galvanischer Bäder ergeben (siehe bei Cyankalium). Der Prozess der galvanischen Versilberung mittels einer Kaliumsilbercyanidlösung vollzieht sich auf folgende Weise. Infolge der Einwirkung des galvanischen Stromes wandert das Kalium als Kation an die Kathode, während das

*) Galvanisches Silberbad: 17 gr salpetersaures Silber mit Salzsäure gefällt, das Chlorsilber gewaschen mit 20 gr Cyankalium zu 1 Liter gelöst.

AgCN.CN als Anion an die Anode tritt. Das Kalium aber fällt sekundär aus dem Kaliumsilbercyanid an der Kathode Silber aus, während das Anion AgCN.CN von der Anode Silber löst und sich so wieder zu der Verbindung Kaliumsilbercyanid ergänzt. Also:

1. AgCN.KCN = AgCN.CN + Ka; Ka + AgCN.KCN = Ag + KCN.KCN.
2. AgCN.CN + Ag = AgCN.AgCN.
3. AgCN.AgCN + KaCN.KCN = 2 AgCN.KCN.

Besteht die Anode aus Platin (an Stelle des Silbers), so wird aus dem Anion AgCN.CN in der That Cyangas frei, und die Platinanode bedeckt sich mit Silbercyanid, welches bald den Strom unterbricht. Auf der sekundären Fällung des Silbers an der Kathode beruht die kohärente und gleichförmige Abscheidung des Silbers, welche die so wichtige technische Anwendung ermöglicht.

Silberrhodanid,

Rhodansilber, Argentum rhodanatum.

In Silbersalzlösungen erzeugen Rhodansalzlösungen, z. B. Rhodanammonium, weisses, in verdünnten Säuren unlösliches Rhodansilber AgCNS, leicht löslich in Ammoniak. Das Rhodansilber dient zur titrimetrischen Silberbestimmung. Diese gründet sich darauf, dass das Silber in salpetersaurer Lösung nach Zugabe von Eisenalaunlösung (Indikator) mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonium gefällt wird. Wenn alles Silber ausgefällt ist, tritt bleibende Rotfärbung durch Bildung von Rhodaneisen (Ferrirhodanid $Fe(CNS)_3$, auf. (Endreaktion.)

Silbernitrat,

salpetersaures Silber, Höllenstein, Silbersalpeter, Argentum nitricum, $AgNO_3$.

Das Silbernitrat wird erhalten durch Lösen von reinem Silber in Salpetersäure, Eindampfen der Lösung und Schmelzen der erhaltenen Masse zur Befreiung von den letzten Spuren Salpetersäure, $3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + 2H_2O + NO$. Die geschmolzene Masse wird dann in Wasser umkrystallisiert. Falls das salpetersaure Silberoxyd geringe Mengen Kupfer enthält, kann dasselbe durch Zusatz von Silberoxyd in der Wärme ausgefällt werden. Das salpetersaure Silber bildet farb- und geruchlose, tafelförmige, rhombische Krystalle von metallischem Geschmacke, neutraler Reaktion, löslich in gleichen Teilen Wasser, 11 Teilen Weingeist, schwer löslich in Äther. Beim Erhitzen auf der Kohle schmelzen die Krystalle, zerfallen sodann in Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und metallisches Silber. Reines salpetersaures Silber wird am Lichte nicht geschwärzt, dagegen leicht bei Gegenwart organischer Körper. Silberlösungen, mit organischen Körpern, Papier, Haut etc. in Berührung gebracht, schwärzen die letzteren unter Abscheidung von Silber (Entfernung von Silberflecken mittels Cyankalium oder Jodtinktur, welch' letztere das Silber in Jodsilber überführt und nachheriger Entfernung des letzteren mit Natriumthiosulfat).

Das Silbernitrat findet eine ausgedehnte Anwendung, besonders in der Photographie zur Herstellung der Collodium- und Gelatine-Emulsionen, ferner in der Medizin als Ätzmittel. Durch Zusammenschmelzen mit salpetersaurem Kali (Argentum nitricum cum Nitro) erhält man ein Präparat von milderer Wirkung.

Silbersulfat,

Argentum sulfuricum, Ag_2SO_4,

erhält man als weisses, schwer lösliches, lichtempfindliches Krystallpulver, durch Lösen von Silber in heisser Schwefelsäure oder durch Fällen von Silbernitrat mit Schwefelsäure.

Silbersulfid, Ag_2S,

kommt in der Natur als Silberglanz vor und wird erhalten beim Fällen von Silberlösungen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Es ist unlöslich in Schwefelammonium, leicht löslich in Salpetersäure.

Versilberung. Metallische Gegenstände werden häufig mit Silber überzogen. Es geschieht dies auf sehr verschiedene Weise, teils durch Plattieren, d. i. Aufwalzen eines dünnen Silberbleches, auf das betreffende Metallblech durch die sogenannte Feuerversilberung, wobei ein Silberamalgam auf den betreffenden Gegenstand aufgetragen, durch nachheriges Erhitzen das Quecksilber verdampft wird, und die galvanische Versilberung, wobei hauptsächlich auf Gegenstände aus Neusilber und Argentan aus einer Cyansilbercyankaliumlösung mittels des galvanischen Stromes Silber niedergeschlagen wird, wobei eine Silberplatte als Anode dient. Hierzu dienen Lösungen, welche im Liter 10 g Silber und 20 g Cyankalium enthalten. Um eine solche Lösung zu erhalten, werden 17 g salpetersaures Silber in destilliertem Wasser gelöst, hieraus mittels einer Lösung von 6,5 g reinstem Cyankalium Cyansilber gefällt, dasselbe ausgewaschen und dann durch Zugabe von 13,5 g reinstem Cyankalium gelöst, und die Lösung mit destilliertem Wasser zu einem Liter verdünnt. Solche Bäder verändern sich während der Arbeit infolge der Zersetzung des Cyankaliums, während der Silbergehalt annähernd gleich bleibt, indem so viel Silber, als sich auf die Kathode, also auf der eingehängten Ware, niederschlägt, von der als Anode dienenden Silberplatte durch das frei werdende Cyan wieder gelöst wird (s. S. 418). Durch die Zersetzung des Cyankaliums, teils unter Einfluss der Kohlensäure der Luft, teils des galvanischen Stromes in kohlensaures Kali, kohlensaures Ammonium und ameisensaures Kali erleidet der Versilberungsprozess Störungen, und müssen diese Zersetzungsprodukte des Silberbades entfernt werden, was durch Zugabe von Cyanbaryum zum Silberbade geschieht, wodurch unlösliches Baryumkarbonat ausfällt und Cyankalium rückgebildet wird. (S. auch bei Cyansilber und Cyankalium.) Weitere Versilberungen, welche nur ganz dünne Schichten Silber erzeugen, sind die sogenannte kalte Versilberung, wobei die blanken Metalle, z. B. Messing mit einer Mischung aus Chlorsilber, Kochsalz und Weinstein eingerieben werden, ferner die sogenannte Kontaktversilberung, wobei die Gegenstände in Berührung mit einem Zinkdraht in cyankaliumhaltige Silberlösung getaucht werden, oder der sogenannte Silbersud, wobei Massenartikel in einer silber- und cyankaliumhaltigen Flüssigkeit längere Zeit gekocht werden, wobei sich Silber in hauchdünner Schichte niederschlägt. Die Glasversilberung siehe bei Glas. Zum Färben des Silbers*) (sog. Altsilber oder fälschlich „oxydiertes Silber") benützt man Lösungen von Schwefelkalium, Schwefelammonium (Bildung von schwarzem Schwefelsilber) oder von Eisenchlorid (Bildung von Chlorsilber, welches sich am Lichte schwärzt), oder eine Platinchloridlösung (Bildung von Platinmoor). In der Technik sammeln sich verschiedene silberhaltige Rückstände an; aus diesen kann auf verschiedene Weise das Silber wieder gewonnen werden (s. auch bei Silber). Ist das Silber in einer Lösung, z. B. salpetersaures Silber, so wird dasselbe einfach mit Salzsäure als Chlorsilber oder durch Einstellen von Zink als metallisches Silber oder durch Schwefelammonium als Schwefel-

*) Als Specialwerk für Metallfärbung dient: Die Metallfärbung von Georg Buchner, S. Fischer's Verlag, Berlin.

silber ausgeschieden. Aus unlöslichen Verbindungen wie Chlorsilber wird das Silber entweder durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumkarbonat und Borax zu metallischem Silber reduziert oder durch Kochen mit Natronlauge und Traubenzucker, auch durch Reduktion mit Zink oder Zinkstaub und Salzsäure. Aus cyanhaltigen Silberlösungen fällt man das Silber am einfachsten mittels Schwefelammonium. Zur Fällung von Silber aus cyankaliumhaltigen Lösungen, aus Lösungen, die unterschwefligsaures Natron enthalten, zur Reduktion von Chlor-, Brom- und Jodsilder kann man auch vorteilhaft Hydroxylamin in mit Natronlauge stark alkalisch gemachter Lösung verwenden.

Photographische Rückstände, wie z. B. Abfälle von fixierten Silberbildern werden verbrannt und die Asche entweder mit Kaliumnatriumkarbonat und Borax geschmolzen oder mit Salpetersäure in Lösung gebracht. Die silberhaltigen Krätzen der Metallwerkstätten der Silberarbeiter werden gemahlen, zerstampft, gesiebt und geschlemmt. Sodann werden sie entweder mit Fluss- und Reduktionsmitteln unter Zusatz von Bleiglätte in Tiegeln geschmolzen, auch in eigens hierzu konstruierten Krätzmühlen, das sind in Kupfer eingesetzte eiserne Schalen mit einer Rührvorrichtung, mittels Quecksilber behandelt und so das edle Metall ausgezogen. Auch in Rollfässern wird das Gekrätze mit Quecksilber behandelt. Kupfer, Zink und andere Metalle enthaltende Krätze wird zuerst zur Oxydation der unedlen Metalle unter Zusatz von Salpeter geröstet.

Silberverbindungen, mit wasserfreier Soda gemischt, ergeben, auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, ein weisses, duktiles, sehr glänzendes Metallkorn. Salzsäure fällt aus löslichen Silberverbindungen unlösliches weisses Chlorsilber, Zink (auch Zinkstaub) und Eisenvitriol fällen aus löslichen Silberverbindungen metallisches Silber. Cyankalium fällt aus Silberlösungen weisses Cyansilber, unveränderlich am Lichte, löslich im Überschuss des Cyankaliums. Ätzkali erzeugt einen braunen Niederschlag von Silberoxyd, unlöslich im Überschusse des Fällungsmittels, löslich in Ammoniak.*) Schwefelcyankalium fällt weisses Schwefelcyansilber, unlöslich in Salpetersäure. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelsilber. Elektrolytisch wird Silber aus salpetersaurer Lösung oder aus ammoniakalischer Lösung niedergeschlagen.

Gold.

Aurum.

Atomgewicht: Au = 197.

Das Gold, welches meist gediegen vorkommt, teils in Klumpen, teils im Sande der Flüsse, sogenanntes Waschgold, ist eines der ältestbekannten Metalle und wurde schon im Altertume zur Herstellung von Schmuck und Münzen benützt. Das meiste Gold liefert Amerika, Australien und Russland. Ausserdem enthalten die meisten Kupfer-, Blei- und Eisenerze

*) Solche Lösungen von Silberoxyd in Ammoniak dienen zur Glasversilberung (unter Zugabe von Weinsäure u. dgl.), als chemische Tinte für Wäsche, als Haarfärbemittel u. dgl.

geringe Mengen Gold, auch führt der Sand fast aller Flüsse, z. B. der Rhein, die Isar Gold. Nur ist die Gewinnung hieraus nicht lohnend. Aus dem goldhaltigen Flusssande in Amerika wird das Gold durch Schlemmen erhalten (Goldwäschereien). Ausserdem wird das Gold aus dem goldhaltigen Sande wie das Silber durch das Amalgamationsverfahren durch Behandeln mit Quecksilber in Form von Amalgam, ferner durch den Goldcyanidprozess mittels Cyankalium erhalten. Viel Gold wird auch aus dem bei der Blei- und Silbergewinnung erhaltenen goldhaltigen Silber produziert. Das Gold wird vom Silber je nach dem Gehalte der Legierung auf verschiedene Weise getrennt, mit Salpetersäure oder heisser konzentrierter Schwefelsäure (s. bei Silber). Das Gold scheidet sich hierbei in Form eines braunen Pulvers ab, das unter einer Decke von Borax in Tiegeln geschmolzen wird. Aus Goldsand wird das Gold auch durch Chlor, welches das Gold löst, ausgezogen. Bei der elektrolytischen Silberreinigung erhält man das Gold im Rückstande. Neuerdings wird auch der sogenannte Cyanidprozess vielfach ausgeführt, wobei die fein gepulverten Golderze mit Cyankaliumlösungen behandelt werden, wobei sich das Gold löst, während die anderen Metalle fast kaum in Lösung gehen. Zur Herstellung von Feingold, d. h. chemisch reinem Gold, wird, wie folgt, verfahren. Technisches Gold, z. B. alte Schmucksachen u. dgl., welche Silber, Kupfer und andere Metalle enthalten, werden zerkleinert und in Königswasser gelöst, wobei man die Vorsicht gebraucht, den Glaskolben, in dem die Lösung vor sich geht, in eine leere Porzellanschale zu stellen, welche dann auf das Wasserbad gesetzt wird. Auf diese Weise verhütet man bei eventuellem Springen des Glaskolbens einen Verlust, indem der Inhalt desselben dann in die Porzellanschale fliesst. Auf den Glaskolben setzt man ein kleines Trichterchen. Die erhaltene Goldlösung dampft man im Wasserbad ein zur Entfernung der überschüssigen Säure, bis die hinterbleibende Flüssigkeit eine dunkelbraunrote Farbe angenommen hat und beim Erkalten zu braungelben Krystallen erstarrt. Diese Masse, aus Goldchlorid bestehend, wird in Wasser gelöst, wobei das in der Legierung enthaltene Silber in Form von Chlorsilber zurückbleibt. Das Filtrat wird mit angesäuerter Eisensulfat- oder Eisenchlorürlösung gefällt. Das ausgeschiedene braune Goldpulver wird dekantiert, mit Salzsäure ausgekocht, gewaschen, getrocknet und geglüht. Im Filtrate finden sich die anderen Metalle, so das Kupfer, kleine Mengen Platin und Palladium. Diese können mit metallischem Eisen ausgefällt werden. Das bei hoher Temperatur getrocknete oder geglühte Goldpulver ist hart, d. h. es lässt sich schwer zerteilen. Für Zwecke der Porzellanmalerei (Vergoldung von Porzellan) benötigt man ein weiches Goldpulver, welches man erhält, indem das gefällte Gold bei niederer Temperatur, welche 100° C. nicht übersteigt, getrocknet wird. Das reine Gold ist ein weiches (ähnlich dem Blei) Metall, welches im kompakten Zustande die bekannte goldgelbe Farbe

besitzt. In feiner Verteilung als Goldpulver besitzt dasselbe eine zimtbraune Farbe, in grösserer Verteilung dagegen hat das Gold eine rote, in durchfallendem Licht in dünner Schicht blaue bis grüne Farbe. Das Gold hat ein specifisches Gewicht von 19,38 und schmilzt bei ca. 1100° C. zu einer grünlichen Flüssigkeit. Das Gold zeichnet sich besonders durch seine Unveränderlichkeit aus, wegen welcher es hauptsächlich geschätzt und so vielfach verwendet wird. Während das reine Gold sich durch grosse Weichheit auszeichnet, ist Gold, welches 0,0005 gr Blei auf 1 gr enthält, so brüchig, dass es sich überhaupt nicht mit dem Hammer schmieden lässt. Sauerstoff wirkt selbst in der Glühhitze nicht darauf ein, ebensowenig Säuren, Alkalien oder Schwefelwasserstoff. Das Gold lässt sich zu feinstem Draht ausziehen und in dünnste Blättchen schlagen (Blattgold). Diese Goldplättchen sind nicht vollständig homogen, sondern haben poröse Beschaffenheit, woher es kommt, dass mit Goldplättchen hergestellte Vergoldungen fleckig werden (durch Einlagerung von Staub etc. oder Durchdringen des Grundes), und so scheinbar das Gold sich verändert. Als Lösungsmittel für Gold dient das Königswasser (Salz- und Salpetersäure, 4:1), Chlor und Brom, welche das Gold zu Goldtrichlorid- bezw. Bromid lösen. Bei Gegenwart von freiem Sauerstoff wird das Gold auch von Cyankalium aufgelöst. $2Au + 4KCN + O + H_2O = 2KAuCN_2 + 2KOH$. Dieser Prozess findet bei dem Goldextraktionsverfahren Anwendung. Aus seinen Lösungen wird das Gold durch Reduktionsmittel, Eisenoxydulsalze, Oxalsäure, Zink, Kupfer, Eisen in Form eines braunen Pulvers durch oxydhaltige Zinnchlorürlösung in Form eines roten Niederschlages (Cassius' Purpur) gefällt. In letzterem Falle liegt keine chemische Verbindung, sondern lediglich ein durch fein verteiltes Gold gefärbtes Zinnoxyd vor. Aus salzsauren neutralen Lösungen wird das Gold durch Hydroxylamin gefällt. Hydroxylamin in Verbindung mit Kalilauge fällt Gold leicht aus photographischen Fixier- und Rhodangoldbädern, aus welchen Oxalsäure und Eisenvitriol kein Gold fällt. Cyangoldlösungen (Goldbäder) werden durch Hydroxylamin nicht gefällt. Aus letzteren wird dagegen durch Zinkstaub und durch Aluminium das Gold gefällt. In letzterem Falle, bei der Anwendung des Aluminiums, wird das Cyankalium in der Lösung erhalten, während es bei Anwendung von Zink in Zinkkaliumcyanid übergeht, $6AuCN + 6KOH + 2Al = 6Au + 6KCN + Al_2(OH)_6$. Dagegen: $2AuKCN + Zn = K_2ZnCN_4 + 2Au$. Das Gold bildet mit den meisten Metallen Legierungen und amalgamiert sich leicht mit Quecksilber (s. bei Quecksilber). In der Technik setzt man dem Gold, um es zu Schmuckgegenständen u. dgl. zu verarbeiten und zu diesem Zwecke härter zu machen, Silber und Kupfer zu (Goldlegierungen). Die kupferhaltigen Legierungen haben eine mehr rötliche, die silberhaltigen eine mehr hellgelbe Farbe.

Doch wird die Oberfläche der Goldgegenstände durch Färbeverfahren je nach Belieben gefärbt. Durch Glühen von kupferhaltigen

Goldlegierungen verwandelt sich das Kupfer an der Oberfläche in schwarzes Kupferoxyd; wird dasselbe durch Eintauchen des Gegenstandes in verdünnte Schwefelsäure gelöst, so hinterbleibt eine goldreichere und daher gelber gefärbte Oberfläche. Durch Anwendung von rotem und gelbem Glühwachs und Abbrennen desselben auf den Gegenständen erhält man im ersteren Falle auf der Oberfläche der Gegenstände rötliche Kupfergoldlegierungen, im letzteren Falle gelbe Zinkgoldlegierungen.

Im Handel wird der Goldgehalt der Schmuckgegenstände in Karaten gesetzlich in Tausendstel ausgedrückt. 24 Karate = 1 Mark Gold. Ein Gegenstand von 14karätigem Golde hat daher 58,3 % Gold. Die deutschen und amerikanischen Goldmünzen bestehen aus 90 % Gold und 10 % Kupfer, die englischen Goldmünzen aus 916,6 % Gold, 83,4 ‰ Kupfer. Beim Schmelzen von Goldlegierungen wird zweckmässig zur Verhütung der Oxydation etwas Cyankalium zugesetzt. Das Gold ist ein- und dreiwertig und bildet Oxydul- und Oxydverbindungen.*) Es dient ausser zur Herstellung von Münzen, Schmucksachen u. s. w., auch in der Glasmalerei und in der Keramik zur Herstellung von farbigen Gläsern. Rubinglas ist ein durch fein verteiltes Gold gefärbter Glasfluss.

Goldlegierungen: **Gold**, spec. Gew. 19,3. Schmelzpunkt 1100° C.
„ blassmessinggelbes, 1 Teil Gold, 2 Teile Silber,
oder 4 Teile Gold, 3 Teile Silber, 1 Teil Kupfer,
„ blassrotes, 1 Teil Gold, 1 Teil Kupfer,
„ graues, 30 Teile Gold, 3 Teile Silber, 2 Teile Stahlfeilspäne,
„ grünes, 2—3 Teile Gold, 1 Teil Silber.

Goldlegierung für Zahnärzte: 8 Teile Gold, 3 Teile Platin, 1 Teil Silber.

Goldlegierungen:

Gold	Silber	Kupfer	Farbe	Goldgehalt in 1000stel.
14	6	4	gelb	583
14	3	7	röter	583
14	1	9	sehr rot	583
16	4²/₃	3,5	gelb	666
16	1³/₅	6²/₅	rot	666
18	3¹/₂	2¹/₂	gelb	750
18	2¹/₂	3¹/₂	rot	750

Legierung, nicht magnetische, an Stelle des Stahls für Uhrfedern, Räder u. s. w.: 30—40 Teile Gold, 30—40 Teile Palladium, 10—20 Teile Kupfer, 0,1—5 % Silber, 0,1—2,5 % Kobalt, 0,1—5 % Wolfram, 0,1—5 % Rhodium, 0,1 - 5 % Platin.

Legierungen für Zahnärzte: Amalgam. Von der Legierung kommen auf 4 Teile gefeilte Legierung 1 Teil Hg.
Nach Arrington 57,5 Zinn, 42,5 Ag.
„ Fletscher 56 Zinn, 40 Ag, 4 Au.
„ Fley 35 Sn, 37 Ag, 5 Au.
„ Standard 40,6 Sn, 52 Ag, 4,4 Au, 3 Cu.
„ Davis Standard 55,4 Sn, 44,6 Ag.
„ Towsend 58 Sn, 42 Ag.
„ Lorenz 48,87 Sn, 49,7 Ag, 0,37 Au, 0,7 Cu.

*) Es ist von Interesse, zu bemerken, dass das Gold gleich dem Silber und Kupfer im periodischen System, s. d., mit dem Natrium zusammen in der ersten Gruppe steht, während es doch seinen Eigenschaften nach zum mindesten in die achte Gruppe gehörte. Doch ist das Gold ein dem Natrium ähnliches Metall. So ist das reine Auroxyd gleich dem Natriumoxyd in Wasser löslich, ebenso das reine Goldsulfid.

Goldschlaglote (Goldlot), zum Löten von Goldwaren, auch Platinwaren. Bei Herstellung dieser Lote werden Gold, Silber und Kupfer in einem Tiegel unter einer Kohlendecke zusammengeschmolzen; nach einigem Abkühlen setzt man das Zink zu.

Für 24 kar. Gold	= 24 Tle.	22 kar. Gold	2 Tle. Silber,	1 Tl. Kupfer,	strengflüssig
„ 18 „ „	= 9 „	18 „ „	2 „ „	1 „ „	
„ 16 „ „	= 24 „	16 „ „	10 „ „	8 „ „	
„ 14 „ „	= 3 „	14 „ „	2 „ „	1 „ „	

Lot für goldärmere Legierungen: 8 Teile Gold, 10,5 Teile Silber, 5,5 Teile Kupfer, oder 10 Teile 13,5 kar. Gold, 5 Teile Silber, 1 Teil Zink. } leicht flüssig

Für minderwärtige Goldwaren folgendes leichter schmelzbares Lot: 2 Teile Gold, 9 Teile Silber, 1 Teil Kupfer, 1 Teil Zink. } flüssig.

Mit diesem Lote gelötete Gegenstände können dem Färben des Goldes nicht unterworfen werden, da dieses Lot dabei schwarz würde.

Reinigung von Gold beim Umschmelzen. Gold, welches infolge eines Gehaltes an fremden Metallen, z. B. Zinn für die Verarbeitung nicht geeignet oder brüchig ist, kann auf folgende Weise gereinlgt und verarbeitbar gemacht werden. Man schmilzt das Gold im Tiegel und setzt dann, wenn alles im Flusse ist, 0,5 1 % wasserfreies Kupferchlorid zu. Das sich entwickelnde Chlor verbindet sich mit den fremden Metallen, z. B. Zinn, welches dann als Zinnchlorid entweicht.

Oberflächenbehandlunng. Legierte Goldwaren werden ausgeglüht und sodann mit verdünnter Schwefelsäure, wenn sie mit Kupfer, mit verdünnter Salpetersäure, wenn dieselben mit Silber und Kupfer legiert sind, behandelt Wenn nicht die reine Goldfarbe erzeugt werden soll, so werden die Goldgegenstände in Holzkohlenpulver ausgeglüht, dann mit Seifenwasser behandelt (siehe auch bei Färben des Goldes, S. 423).

Mattieren von Gold. Hierzu werden die Goldgegenstände mit einem geschmolzenen Gemisch aus: 8 Teilen Salpeter, 5 Teilen Alaun und 7 Teilen Kochsalz bedeckt, erhitzt, und dann schnell in kaltes Wasser getaucht.

Gold wird mit Eisenoxyd (Goldrouge), welches mit Spiritus befeuchtet, auf Leder gestrichen wird, poliert.

Um matten Glanz auf Gold- und Silbersachen zu erzeugen, dienen sogenannte Glasbürsten, d. i. Kratzbürsten, aus fein gesponnenen Glasfäden.

Unterscheiden echten Goldes oder Goldüberzuges auf Metallen, von goldähnlichen Legierungen. Der fragliche Gegenstand wird auf einem harten Probierstein abgestrichen und der entstandene Strich mit Salpetersäure benetzt. Verschwindet der Strich oder wird weiss, so ist kein Gold oder eine sehr goldarme Legierung vorhanden. Bleibt der Strich teilweise oder ganz in feinen Flimmern stehen, so ist man der Anwesenheit von Gold sicher.

Zur annähernden Bestimmung des Goldgehaltes bedient man sich bei der Strichprobe folgender Säuren: Für Legierungen von 585/1000 (14 Karat) und darunter benützt man reine Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht. Für Legierungen von 750/1000 (= 18 Karat) und darüber nimmt man ein Gemisch von:

Reiner Salpetersäure 1,274 (= 31° Bé.) 125 gr.
„ Salzsäure 1,173 (= 21° Bé.) 2 gr.

Nach anderer Angabe dienen folgende Säuren zu dieser Probe:

1. Für Legierungen von 250—458/1000 (6—11 karätig), reine Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.
2. Für Legierungen von 458—625/1000 (11—15 karätig), reine Salpetersäure von 1,16 spec. Gew. 200 g; reines Kochsalz 0,2 g.
3. Für Legierungen von 625—750/1000 (15—18 karätig), reine Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. 200 g; reines Kochsalz 3 g.

Es dauert oft eine Minute, bis der Strich sich entfärbt. Reibt man die reine Oberfläche des zu prüfenden Gegenstandes mittels eines Handschuhes mit einem Tröpfchen Quecksilber ein, so entsteht nur bei echter Vergoldung ein weisser, silberähnlicher Fleck infolge der Ent-

stehung eines Goldamalgams. Bei Tombak, Messing u. s. w. entsteht ausser dem Verulste des Glanzes keine Veränderung. Auf echter Vergoldung erzeugt eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul keine Veränderung, wogegen Kupferlegierungen, also unechte Vergoldung, einen weissen, silberähnlichen Fleck erhält, welcher nach einiger Zeit dunkler grau wird und das anfängliche metallische Aussehen verliert. Auch auf vergoldeten Papieren, Folien führt dieses Verfahren zum Ziel.

Für ganz leichte Vergoldung giebt Finkener folgendes Verfahren: Man fasst den zu untersuchenden Gegenstand mit einer Pinzette, spritzt ihn mit Alkohol und gleich hinterher mit Äther ab, legt ihn eine Minute auf Fliespapier und dann in ein reines, trockenes Reagierglas. Man übergiesst das Stück, welches 0,1—1,5 g wiegen soll, je nach dem Gewichte mit 0,5—10 ccm chlorfreier Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3. Bleibt die Säure bei der erfolgenden Einwirkung klar, so lässt man das Stück sich auflösen, wird sie milchig, so giesst man sie sofort in ein anderes reines, trockenes Reagierglas. War das Stück vergoldet, so sieht man in der Flüssigkeit, besonders an der Oberfläche und am Boden, Goldflitterchen. Die Reaktion ist so empfindlich, dass sie noch 0,01 mg Gold auf einer Fläche von 2 qcm deutlich nachweist. Eine Lösung von Kupferchlorid oder salpetersaurem Silber lässt vergoldete Gegenstände beim Betupfen unverändert, während andere Legierungen graue bis schwarze Flecke erhalten. Die Kupferchloridlösung darf keine freie Säure enthalten.

Unterscheidung der Feuervergoldung von der galvanischen Vergoldung. Behandelt man einen vergoldeten Gegenstand mit Salpetersäure, so trennt sich infolge der Lösung des unterliegenden Metalles durch die Salpetersäure das Gold in Blättchen ab. Diese Blättchen sind auf der äusseren und inneren Seite ganz gleich goldfarbig, wenn galvanische Vergoldung oder überhaupt Vergoldung auf nassem Wege vorliegt. Dagegen sind die Goldblättchen an der inneren Seite dunkler, bräunlich matt, wenn Feuervergoldung vorliegt. Bei galvanischer Vergoldung erscheinen die Goldblättchen gegen das Licht gehalten, dicht, bei Feuervergoldung dagegen fein durchlöchert. Die zu prüfenden Gegenstände werden am besten etwas angefeilt, damit die Salpetersäure die Unterlage angreifen kann.

Unterscheidung von echtem Gold und Vergoldung. Hierzu dient eine salpetersaure Silberlösung. Eine Lösung von 1 Teil salpetersaurem Silber in 15—20 Teile destilliertem Wasser lässt Gold, auch Goldwaren aus nur 14karätigem Gold vollständig unverändert. Dagegen entsteht bei Vergoldungen, je dünner dieselbe, desto schneller, bei Anwendung einer Lösung von 1 Teil salpetersaurem Silber in 2 5 Teile Wasser, nach einiger Zeit ein schwarzer Fleck.

Goldoxyd,

Aurioxyd, Au_2O_3.

Beim Versetzen einer Goldchloridlösung mit Magnesiumoxyd und Erwärmen erhält man braunes Goldoxyd in Verbindung mit Magnesiumoxyd als Niederschlag. Beim Auswaschen desselben mit konzentrierter Salpetersäure erhält man braunes Goldoxyd. Das Goldoxyd ist von allen Metalloxyden das unbeständigste. Schon bei 250° C. zerfällt es in Gold und Sauerstoff. Behandelt man den erhaltenen Niederschlag von Goldoxydmagnesia, Au_2O_3MgO (Magnesiumaurat), dagegen mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man Goldhydroxyd, $Au(OH)_3$, in Form eines gelblich-roten Pulvers. Das Goldoxyd ist in Säuren unlöslich, löslich dagegen in Alkalien unter Bildung von Auraten oder der sogenannten goldsauren Salze, welche sich ableiten von der Goldsäure, $Au(OH)_3$, bezw. der hypo-

thetischen Metagoldsäure, AuO_2H. Durch Ammoniak verwandelt sich das Goldoxyd in braunes, sehr heftig oxplodierendes Knallgold ($Au_2O_3 . 4NH_3$). Kalilauge fällt aus Goldlösungen Goldhydroxyd in Form eines gelben Niederschlages, löslich im Überschuss des Fällungsmittels.

Goldsulfid, Au_2S_3,
Schwefelgold,

erhält man durch Fällen einer Goldlösung mit Schwefelwasserstoff in Form eines braunen Niederschlages. In Schwefelalkalien ist es unter Bildung von einem Sulfosalz löslich. Es findet Verwendung zur Herstellung des in der Porzellanmalerei verwendeten Glanzgoldes.

Goldchlorid,
Aurichlorid, $AuCl_3$,

entsteht beim Überleiten von Chlor über erwärmtes, fein verteiltes Gold. Beim Lösen von Gold in Königswasser erhält man eine gelbe Lösung (s. bei Darstellung von reinem Gold), welche beim Abdampfen gelbe bis gelbbraune Krystalle (gelbes und braunes Chlorgold) liefert. Diese sind nicht reines Goldchlorid, sondern Goldchloridwasserstoffsäure, $AuCl_4H + 5H_2O$ *), mit 45,78 % Au. Diese Goldchloridwasserstoffsäure bildet Salze, die sogenannten Chloraurate, welche man auch als Doppelsalze von Goldchlorid mit Alkalichloriden auffassen kann, z. B. $AuCl_4Na + 2H_2O$ mit 49,5 % Au oder $AuCl_3NaCl + 2H_2O$. Es ist im Handel für medizinische, besonders aber photographische Zwecke mit einem verschiedenen Gehalte an Gold und Kochsalz. Das Goldchlorid wird sehr leicht schon bei der Einwirkung organischer Substanzen reduziert, die Haut wird davon braun bis violett gefärbt. Solche Goldflecken werden durch Cyankaliumlösungen leicht entfernt. Eine Zinnchlorürchloridlösung erzeugt selbst in einer Verdünnung von 1:100000 rote bis braune Färbung. Über 120° C. erhitzt, zerfällt das Goldchlorid unter Abgabe von Chlor und geht in unlösliches Goldchlorür über.

Dieses **Aurochlorid**, $AuCl$, stellt ein weisses, unlösliches Pulver dar, welches beim Glühen in Gold und Chlor zerfällt. Eine mit Kalilauge versetzte Goldchloridlösung geht in Goldchlorür über (Goldmonochlorid), $3AuCl_3 + 6KOH = 3AuCl + 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$. Bei einem entsprechenden Überschusse von Alkali wird das Goldmonochlorid in Goldmonooxyd übergeführt, welches in Alkali löslich ist und unbeständige Goldoxydulsalze bildet. $2AuCl + 2KOH = Au_2O + 2KCl + H_2O$. Bei solchen Lösungen scheidet sich mit der Zeit schwarzes Goldoxydul ab.

*) Braunes Chlorgold = $AuCl_4H + 4H_2O$ = 47,63 % Au.

Goldoxydul,

Aurooxyd, Au_2O.

Das Goldoxydul erhält man durch Einwirkung von Kalilauge auf Goldchlorür als dunkelviolettrotes Pulver, welches sich in frisch gefälltem Zustande im Wasser mit blauer Farbe löst. Bei 250° C. zerfällt es in Gold und Sauerstoff. Salzsäure zersetzt es in Gold und Goldchlorid.

Goldcyanür,

Cyangold, Aurum cyanatum, Aurocyanid, Au(CN).

Gelbes, krystallinisches Pulver, welches man erhält durch Fällen des Doppelsalzes AuCN.KaCN (erhalten durch Lösen von Goldchlorid-Goldoxyd oder Goldsulfid in Cyankaliumlösung) mit Salzsäure. Löst sich leicht in Cyankaliumlösung zu Kaliumaurocyanid AuCN.Ka(CN). Diese Verbindung bildet sich auch beim Lösen von Goldoxydsalzen in Cyankalium, da die ersteren durch letzteres zu Auroverbindungen reduziert werden. Desgleichen bildet sich das Aurokaliumcyanid bei der Einwirkung von Cyankaliumlösung und Luft auf metallisches Gold. $4KCN + 2Au + H_2O + O = 2KaAu(CN)_2 + 2KaOH$. (Hierauf beruht der Goldcyanidprozess, siehe bei Gold.) Die galvanischen Goldbäder, welche zur Herstellung von Vergoldungen dienen, werden hergestellt, indem Goldchlorid (6 gr) in Wasser gelöst, mit einigen Kubikcentimetern Salmiakgeist, dann mit (13 gr) chemisch reinem Cyankalium versetzt und diese Lösung zu 1 Liter verdünnt wird. Man hat so eine Lösung vom Aurokaliumcyanid. (Über die Wirkung des galvanischen Stromes auf diese Lösung u. s. w. siehe bei Silbercyanid und Cyankalium.) Aus Aurokaliumcyanidlösungen wird Gold durch Zinkstaub quantitativ gefällt. Im Gegensatz zum leicht löslichen Aurokaliumcyanid ist das Auronatriumcyanid schwer löslich. Es ist dies von Bedeutung, da bei galvanischen Bädern*) bei Verwendung von cyannatriumhaltigem Cyankalium diese schwerlösliche Goldverbindung sich an der Goldanode abscheidet und zu Störungen Veranlassung giebt.

Zum Überziehen von Gegenständen, besonders von Metallen, mit Gold werden die verschiedensten Verfahren angewendet. Teils werden Gegenstände und Metalle mit feinstem Blattgolde belegt, teils durch Aufwalzen von dünnstem Goldblech mit einer Goldschichte versehen, Goldplattierung. Um Metallgegenstände mit einem dünnen Goldüberzug zu versehen, werden dieselben im sogenannten Goldsud (stark cyankaliumhaltige Goldlösung) mit oder ohne Zinkkontakt behandelt. Bei der galvanischen Vergoldung wird aus einer Cyankaliumgoldlösung das Gold an der Kathode niedergeschlagen, während eine Goldplatte als Anode dient. Bei der Feuervergoldung werden die mittels Quecksilberlösung oder Natriumamalgam verquickten Gegenstände mit Goldamalgam bestrichen und sodann erhitzt (unter einem Abzug), wobei das Quecksilber sich verflüchtigt und das Gold in zusammenhängender Schichte zurückbleibt. Bei der Glas- und Porzellanvergoldung wird entweder feinstes Goldpulver mit Lavendelöl aufgetragen, eingebrannt und dann mit dem Achat poliert (Poliergold), oder es werden verschiedene Goldpräparate, z. B. Glanzgold,**) aufgetragen, wonach beim Erhitzen

*) Weiteres über galvanische Goldbäder siehe in Specialwerken, z. B. die galvanischen Metallniederschläge von H. Steinach und G. Buchner, Fischer, Berlin.

**) Bei der Herstellung von Glanzgold wird Goldchlorid einer firnissartigen Flüssigkeit (Schwefelbalsam, d. i. eine Lösung von Schwefel in siedendem Lavendelöl) einverleibt, wobei eine Reduktion des Goldchlorides zu metallischem Gold vermieden werden muss. Durch ein beigesetztes Flussmittel wird die innige Verbindung des Metalles mit der Unterlage herbeigeführt und indem es das Metall durchdringt, demselben grössere Härte erteilt. Die Wahl dieser Flussmittel, Chrom-

ein glänzender Goldüberzug entsteht. Goldspiegel erhält man durch Vergoldung des Glases auf nassem Wege (s. auch bei Silber) oder durch Versilbern von gelbem Glase.

Die Goldverbindungen, auf der Kohle mit wasserfreier Soda in der Reduktionsflamme erhitzt, geben ein glänzendes, gelbes, duktiles Metallkorn, welches nicht oxydiert werden kann. Das Gold wird in seinen Lösungen am leichtesten dadurch erkannt, dass es durch Eisenoxydulsalz, Oxalsäure, Zinnchlorür-Chloridlösungen gefällt wird.

3. Strengflüssige Schwer-Metalle.

Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Platin, Palladium.

Chrom.*)

Chromium.

Atomgewicht: Cr = 52,0.

Das Chrom findet sich in der Natur in verhältnismässig geringer Menge und zwar zumeist in dem in Nordamerika, Schweden, Ungarn, Russland vorkommenden Chromeisenstein, einer Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, Cr_2O_3FeO, gleichsam ein Magneteisenstein (Fe_2O_3FeO), in welchem das Eisenoxyd durch Chromoxyd ersetzt ist. Sehr selten kommt das Chrom vor im Rotbleierz, chromsaures Blei, $PbCrO_4$. Der Chromeisenstein ist der Ausgangspunkt für die Gewinnung der Chromverbindungen. Derselbe, in Säuren unlöslich, wird mit kohlensaurem und salpetersaurem Kali geschmolzen und so in doppelchromsaures Kali übergeführt oder mit Kalk geglüht und das erhaltene Calciumchromat mit Kaliumkarbonat umgesetzt. Das erhaltene doppelchromsaure Kali ist der Ausgangspunkt aller Chromverbindungen. Das metallische Chrom wird als krystallinische Masse erhalten durch Zusammenschmelzen von Chromchlorid mit Zink und Alkalichlorid oder in Form eines Pulvers durch Reduktion des Chromoxydes mit Kohle. Auch elektrolytisch wird das Chrom hergestellt. Das Chrom ist ein silberweisses Metall von 6,8 specifischem Gewichte, sehr hart, schneidet Glas und ist sehr schwer schmelzbar. Erhitzt, oxydiert es sich an der Luft langsam, in Sauerstoffgas sofort zu Chromsäure; es ist leicht löslich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter

wismuthlegierung u. dgl., bildet die Schwierigkeit dieser Fabrikation. Bei schlechten Präparaten findet bei starker Erhitzung ein Entstehen zahlreicher Risse in der Goldschichte statt.

*) Von χρῶμα, die Farbe, weil das Chrom meist Verbindungen von sehr schöner Farbe bildet. Das Chrom ist der färbende Bestandteil des Smaragds.

Wasserstoffentwicklung, unlöslich in Salpetersäure. Das Chrom findet Anwendung in der Stahlbereitung als sogenanntes Ferrochrom (Chromstahl), indem es, kohlenstoffarmem Stahl zugesetzt, sehr dichten, festen Stahl erzeugt. Hierzu wird nicht das reine Chrom, sondern, wie schon erwähnt, das Ferrochrom benützt, eine Chromeisenlegierung, welche durch Reduktion des Chromeisensteins erhalten wird.

Chromchlorür,

Chromochlorid, $CrCl_2$ oder Cr_2Cl_4.

Man erhält es in Lösung durch Oxydation von Chromchlorid in konzentrierter starker, salzsaurer Lösung mittels Zink als hellblaue Flüssigkeit durch Erhitzen von Chromchlorid im Waserstoffstrome als weisses Pulver. Die Lösung absorbiert stark Sauerstoff und färbt sich dann grün. In der analytischen Chemie findet es Verwendung als starkes Sauerstoffabsorptionsmittel. Mit essigsaurem Natron erhält man einen roten Niederschlag von Chromacetat.

Chromchlorid,

Chromichlorid, $CrCl_3$ oder Cr_2Cl_6.

Das Chromchlorid bildet violettrote, stark glänzende, sublimierbare Blättchen, welche man erhält durch Erhitzen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle im Chlorstrome. In Wasser ist es nur nach langem Kochen löslich. Beim Abdampfen einer Lösung von Chromoxyd in Salzsäure erhält man grüne Krystalle von wasserhaltigem Chromoxyd, $Cr_2Cl_6 + 12\,H_2O$, welche an der Luft zerfliessen, ähnlich ist das Fluorchrom, welches in der Wollfärberei als Beize vielfache Anwendung findet. Erhitzt man Kaliumdichromat mit Kochsalz und Schwefelsäure, so destilliert braunrotes schweres Chromoxychlorid oder Chromylchlorid, CrO_2Cl_2. (Nachweis von Chlor neben Brom.)

Chromohydroxyd,

Chromoxydulhydrat, $Cr(OH)_2$,

erhält man durch Fällen einer Chromchlorürlösung mit Kalilauge als leicht oxydierbaren gelben Niederschlag.

Chromihydroxyd,

Chromoxydhydrat, Chromium oxydatum, $Cr_2(OH)_6$,

erhält man durch Fällen der Chromoxydsalze mit Ammoniak als hellgrünen Niederschlag, der im Ammoniak wenig, leicht aber in Alkalien löslich ist, aus letzteren Lösungen aber beim Kochen gefällt wird. Die alkalische Lösung wird beim Kochen mit Bleisuperoxyd gelb gefärbt infolge der Bildung von Chromsäure, aus welcher Lösung Essigsäure gelbes chromsaures Blei fällt. Beim Glühen geht das Chromhydroxyd in Chromoxyd über.

Chromoxyd,

Chromioxyd, Chromium oxydatum, Cr_2O_3,

bildet ein grünes, amorphes Pulver, welches man erhält durch Glühen von Chromihydroxyd (oder doppelchromsaurem Ammonium) oder durch Glühen eines Gemisches von chromsaurem

Kalium mit Schwefel, $K_2Cr_2O_7 + S = K_2SO_4 + Cr_2O_3$. Je nach der Herstellungsart besitzt das Chromoxyd verschiedene Farbe.

Das Chromgrün des Handels, welches die verschiedensten Namen, z. w. Guignetgrün, Smaragdgrün, Permanentgrün u. s. w. trägt, ist nicht das wasserfreie Chromoxyd, sondern ein Hydrat des Chromoxydes von der Zusammensetzung $Cr_2O_3 + 2H_2O$. Dasselbe wird hergestellt durch Glühen einer Mischung von Kalium- oder Natriumbichromat mit Borsäure bei schwacher Rotglut. Die Schmelze, welche borsaures Chromoxyd enthält, zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in Chromgrün und Borsäure. Das Chromgrün ist eine sehr beständige Malerfarbe. Unter Chromgrün gehen im Handel auch Mischungen aus Chromgelb und Berlinerblau u. dgl. Das Chromoxyd färbt Silikate, sowie Glasflüsse und Glasuren grün, weshalb es in der Technik, besonders in der Keramik zur Herstellung von Glasuren, Ofenkacheln, in der Porzellanmalerei, vielfach angewandt wird.

Das Chromoxyd ist selbst im stärksten Ofenfeuer beständig. Die Chromoxydsalze entstehen auch durch Reduktion der chromsauren Salze in saurer Lösung durch schweflige Säure, Alkohol und anderer Reduktionsmittel. Die Chromoxydsalze reagieren sauer und verlieren beim Glühen die Säure. In alkalischer Lösung wird das Chromoxyd leicht durch Bleisuperoxyd, Brom, unterchlorigsaures Natrium, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat zu Chromsäure oxydiert. Alkalische Zinklösung erzeugt in einer alkalischen Chromoxydsalzlösung einen grünen Niederschlag von Cr_2O_4Zn. Durch Baryumkarbonat werden bei gewöhnlicher Temperatur alle Chromoxydsalze ähnlich den Aluminiumverbindungen gefällt. Weinsäure verhindert die Fällung ähnlich wie beim Aluminium. Durch Glühen wird das Chromoxyd unlöslich in Säuren; erst durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium und Salpeter kann es wieder in Lösung gebracht werden.

Chromisulfat,

schwefelsaures Chromoxyd, $Cr_2(SO_4)_3$,

bildet violette Krystalle, welche man erhält durch Lösen von Chromhydroxyd in Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol. Das Chromisulfat erleidet beim Erwärmen seiner Lösung wie alle Chromoxydsalze eine Zersetzung in basisches Salz und freie Säure, wobei ein Farbenwechsel von Grün in Violett stattfindet. Beim Erkalten der Lösung bildet sich wieder das violette neutrale Salz. Mit Alkalisulfaten bildet das Chromisulfat Doppelsalze, welche isomorph sind mit den Alaunen, daher in Oktaëdern krystallisieren. Im Chromalaun, schwefelsaures Chromoxydkali oder Kaliumchromisulfat, Alumen chromicum, $Cr_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 24H_2O$, ist das Aluminium des gewöhnlichen Alauns durch Chromoxyd ersetzt. Der Chromalaun bildet dunkelviolette Oktaëder, welche man erhält durch Reduktion von chromsaurem Kali mittels schwefliger Säure in schwefelsaurer Lösung. Der Chromalaun löst sich in 5 Teilen kalten und 2 Teilen heissen Wassers. Als Nebenprodukt erhält man den Chromalaun aus den Chromsäureelementen. Die violette Lösung des Salzes wird bei 80° C. grün und giebt

beim Abdampfen eine amorphe grüne Masse. Chromalaun findet vielfach Anwendung in der Färberei, in der Technik u. s. w. besonders wegen seiner Eigenschaft, Gummi und Gelatine unlöslich zu machen. Vielfache Anwendung findet er auch in der Tintenfabrikation.

Chromsäure,

Chromsäureanhydrid, Chromtrioxyd, Acidum chromicum, CrO_3.

Beim Schmelzen von Chromoxyd mit Alkalien unter Zutritt der Luft oder bei Gegenwart von Salpeter, ebenso beim Behandeln alkalischer Chromoxydlösungen mit oxydierenden Mitteln, z. B. Bromwasser, Bleisuperoxyd, erhält man die chromsauren Salze. Aus deren konzentrierter Lösung scheiden Säuren das Chromsäureanhydrid, CrO_3, in Form von langen, karmesinroten, rhombischen, zerfliesslichen Nadeln aus. Das Hydrat der Chromsäure, von welchem sich die Salze ableiten, CrO_4H_2, ist im freien Zustande nicht bekannt. Es zerfällt beim Freiwerden ähnlich der Kohlensäure in CrO_3 und H_2O. Die Chromsäure ist ein sehr oxydierender Körper, giebt in Berührung mit organischen Körpern sehr leicht Sauerstoff ab, z. B. Papier, Alkohol, Äther u. dgl., und wird dadurch unter starker Erwärmung, welche sich bis zur Entzündung steigern kann, zu Chromoxyd reduziert. Chromsäure darf daher nicht mit Papier oder anderen organischen Substanzen wie Kork u. dgl. in Berührung kommen. Reduzierende Substanzen, wie Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Oxalsäure u. dgl. reduzieren sie zu Chromoxyd. Mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff, mit Salzsäure entwickelt sie durch Oxydation des Wasserstoffes der letzteren Chlor (Chlordarstellung). Bei der technischen Darstellung von Chromsäure wird eine konzentrierte Lösung des doppelchromsauren Salzes in konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich dann die Chromsäure in Form eines Krystallpulvers oder ausgebildeter Krystalle ab, welche auf die Thonplatten, welche die Lauge aufsaugen, gesammelt und getrocknet wird. Die Handelschromsäure ist meistens stark schwefelsäurehaltig. Die Chromsäure färbt die Haut braun, dient als Ätzmittel und als Erregungsflüssigkeit für galvanische Elemente (Chromsäurebatterien), wozu eine Lösung von Chromsäure oder von Kalium- oder Natriumbichromat in verdünnter Schwefelsäure benützt wird, z. B. Kaliumbichromat 77,5 g, Wasser 750 ccm, konzentrierte Schwefelsäure 78,5 ccm, oder Natriumbichromat 200 g, Wasser 1000 ccm, Schwefelsäure 150 ccm, oder 1200 ccm Wasser, 300 ccm Schwefelsäure und 65 ccm Chromsäure.

Das Natriumchromat enthält, auf die Gewichtseinheit bezogen, mehr Sauerstoff, als das Kaliumsalz, da das Molekulargewicht desselben nur 262,4 beträgt, während das Molekulargewicht des Kaliumsalzes 294,6 beträgt, und gleiche Moleküle gleiche Mengen Chromsäure enthalten. Um die gleiche Oxydationswirkung zu erzielen, braucht man 11 % weniger des Natriumsalzes.

Im Chromsäureelemente geht folgender Prozess vor sich: $Cr_2O_7Na_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + 2CrO_3$; $2CrO_3 + 3H_2SO_4 + 6H = 6H_2O + Cr_2(SO_4)_3$.

Die Chromsäure und deren Salze sind giftig. Die Chromsäure bildet normale neutrale Salze, welche eine gelbe Farbe besitzen, z. B. CrO_4K_2 und Polychromate von orangeroter Farbe, welche sich von einer Polychromsäure, $CrO_4H_2CrO_3$, oder

$$\begin{matrix} CrO_2\langle^{OH}_{} \\ \quad\rangle O \\ CrO_2\langle_{OH} \end{matrix}$$

ableiten. Wirklich saure Salze sind nicht bekannt.

Kaliumchromat,

chromsaures Kalium (neutrales), Kalium chromicum, K_2CrO_4.

Dieses Salz bildet gelbe, rhombische, in 2 Teilen Wasser lösliche Krystalle. Die Lösung besitzt eine intensiv gelbe Farbe von grosser Färbekraft. Es reagiert schwach alkalisch und wird erhalten durch Neutralisation des Bichromates mittels Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat.

Kaliumbichromat,

Kaliumdichromat, doppelchromsaures oder dichromsaures Kalium, $K_2Cr_2O_7$,

welches sich von der Polychromsäure (s. oben) ableitet und in seiner Zusammensetzung den Polysulfaten entspricht, ist der Ausgangspunkt aller Chromverbindungen und wird im grossen erhalten durch Schmelzen von Chromeisenstein mit Salpeter oder Glühen desselben mit Kalk bei Luftzutritt und Umsetzung des gebildeten Calciumbichromates mit kohlensaurem Kalium. Es krystallisiert in gelbroten, grossen, triklinen Krystallen, löslich in 10 Teilen Wasser. Es ist unverändert schmelzbar, zerfällt bei höherer Temperatur in Chromoxyd, Sauerstoff und neutrales Kaliumchromat. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, entwickelt es unter Bildung von Chromalaun Sauerstoff, mit Salzsäure liefert es Chlorgas. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Die gelbrote Lösung des Dichromates geht auf Zusatz von Ätz- oder kohlensauren Alkalien in neutrales Chromat über. Baryt-, Blei- und Zinksalze erzeugen gelbe, Silber- und Quecksilberoxydulsalze rote, unlösliche Niederschläge der entsprechenden Chromate. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Kaliumbichromates wird auf Zusatz einer Wasserstoffsuperoxydlösung dunkelblau. Beim Schütteln mit Äther färbt sich dieser blau (Bildung von Überchromsäure, welche in den Äther übergeht). Die angesäuerte Lösung des Bichromates wird durch Alkohol, Oxalsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium reduziert, d. i. in Chromoxyd übergeführt. Aus Jodsalzen macht Kaliumdichromat Jod frei. Es enthält 68,1 % Chromsäure und kein Krystallwasser.

Das chromsaure Kali findet sehr vielfache Verwendung, zur Herstellung von Farben (Chromgelb, Zinkgelb, Chromgrün u. s. w.), ferner in der Chemie als Oxydationsmittel, in der Elektrotechnik und besonders auch in der Färberei, hauptsächlich der Wollfärberei, beim Schwarzfärben als Beize für die Alizarinfarbstoffe (Chromschwarz). Wird die Wolle mit einer Bichromatlösung gekocht, so schlägt sich auf der Faser Chromoxyd nieder. Mit Blauholzbabkochung versetzt, oxydiert es dessen Farbstoff (Hämatoxylin), welcher sich mit dem entstandenen Chromoxyd verbindet. Mit Chromsäure oder deren Salzen gebeizte Wolle, dem Lichte ausgesetzt, verliert die Fähigkeit Farbstoffe aufzunehmen. In der Färberei wird das Bichromat auch vielfach in Verbindung mit Kupfervitriol angewendet, indem sich das sich bildende chromsaure Kupfer mit Hämatoxylin zu einem schwarzen Farblacke verbindet. Leim-, Gelatine-, Gummi- und Albuminlösungen, mit chromsaurem Kali versetzt, werden bei Einwirkung des Lichtes unlöslich. Anwendung im Lichtdrucke, zur Herstellung wasserdichter Gewebe u. s. w. In der Färberei wird das Bichromat auch vielfach in Verbindung mit Weinstein angewandt, wobei sich Chromoxydweinstein bildet. An Stelle der Weinsäure findet auch die Oxalsäure Verwendung.

Natriumbichromat,

doppelchromsaures Natrium, $Na_2Cr_2O_7$.

Dieses Salz enthält 76,4 % Chromsäure und wird infolge dieses hohen Gehaltes und seiner Leichtlöslichkeit in Wasser an Stelle des Kalisalzes vielfach angewandt. Es ist an der Luft zerfliesslich und enthält öfter Beimengungen von Glaubersalz. Im Handel ist auch ein Doppelsalz, Kaliumnatriumbichromat, mit 72 % Chromsäure. Beim Erhitzen von doppelchromsaurem Kalium oder Natrium mit Kochsalz und Schwefelsäure bilden sich rote Dämpfe des sich zu einer roten Flüssigkeit kondensierenden Chromoxychlorides, CrO_2Cl_2.

Die entsprechenden Metallverbindungen der Chromsäure, Baryumchromat, Zinkchromat, Bleichromat s. bei den betreffenden Metallen.

Chromverbindungen färben die Boraxperle sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme grün. Die löslichen Chromverbindungen sind giftig. Chromhaltige Farben dürfen zur Herstellung und Umhüllung von Nahrungs- und Genussmitteln, ebenso zu kosmetischen Mitteln nicht verwendet werden, ausgenommen Chromoxyd und in Glasuren und Email eingebrannte Chromfarben.

Wolfram.

Wolframium.

Atomgewicht: Wo = 184.

Das Wolfram kommt in der Natur gleich dem Molybdän in verhältnismässig geringer Menge vor, hauptsächlich als wolframsaures Eisenoxydul, $FeWoO_4$ Wolframit, und wolframsaurer Kalk, $CaWoO_4$ Scheelit und Tungstein, auch als wolframsaures Blei, $PbWoO_4$. Der Wolframit ist fast immer ein

Begleiter des Zinnsteins, weshalb sich das Wolfram in den Schlacken bei der Zinndarstellung findet, welche das Hauptmaterial zur Wolframgewinnung sind. Dieselben werden unter Luftzutritt geröstet unter gleichzeitigem Zusatz von Soda, wodurch eine Schmelze von wolframsaurem Natrium, Na_2WoO_4, entsteht. Auf Zusatz einer Säure fällt die Wolframsäure aus, welche durch Reduktion mittels Kohle im elektrischen Ofen zu einem silberweissen Metall, dem Wolfram, reduziert wird. Es ist sehr hart, schwer schmelzbar, specifisches Gewicht = 19. Es findet Verwendung bei der Stahlbereitung zur Herstellung von sogenanntem Wolframstahl, indem es, in geringer Menge dem Stahl zugesetzt, die Härte desselben erhöht. Das Wolfram bildet Verbindungsformen, $WoCl_2$, $WoCl_4$ und $WoCl_5$.

Wolframsäureanhydrid, WoO_3,

bildet sich auf Zusatz von Säuren zu heissen Lösungen wolframsaurer Salze als gelber Niederschlag, löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren. Aus kalten Lösungen wolframsaurer Salze fällen Säuren das Hydrat, $WoO(OH)_4$. Die wolframsauren Salze werden durch Zink in niedere Oxyde übergeführt unter Blaufärbung der Lösung. Die Wolframsäure bildet mit Natrium das neutrale Natriumwolframat, $WoO_4Na_2 + 2H_2O$, und das Metawolframat, $Wo_4O_{13}Na_2 + 10H_2O$. Mit Phosphorsäure und Arsensäure bildet die Wolframsäure Doppelverbindungen. Das wolframsaure Natrium findet Anwendung zum Imprägnieren von Stoffen, um dieselben flammensicher zu machen. Aus sauren Lösungen fällt Schwefelwasserstoff braunes Wolframsulfid, löslich in Schwefelammonium. Die Wolframverbindungen färben die Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme blau.

Molybdän.

Molybdänum.

Atomgewicht: Mo = 95,9.

Das Molybdän findet sich in verhältnismässig geringer Menge in der Natur besonders als Schwefelmetall, MoS_2, Molybdänglanz (Vorkommen besonders in Böhmen, Sachsen, Schweiz, Norwegen, England und Sibirien) und als molybdänsaures Blei, $PbMoO_4$, Gelbbleierz. Zur Herstellung der Molybdänverbindungen wird der Molybdänglanz geröstet, wobei er in Molybdäntrioxyd übergeht, MoO_3. Aus der Lösung dieses Oxydes in Alkalien wird durch Säuren die Molybdänsäure abgeschieden, H_2MoO_4. Durch Reduktion derselben mit Kohle im elektrischen Ofen erhält man das Molybdän als silberweisses, schwach kohlenstoffhaltiges Metall, welches sich, an der Luft geglüht, zu Molybdänoxyd oxydiert. Es ist schwerer schmelzbar als Platin und besitzt ein specifisches Gewicht

von 8,6. In konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure ist es löslich, in letzterer unter Bildung von Molybdänoxyd. Molybdän bildet die Verbindungen $MoCl_2$, $MoCl_3$, $MoCl_4$, $MoCl_5$.

Molybdäntrioxyd,

Molybdänsäureanhydrid, MoO_3,

ist ein weisses, amorphes Pulver, welches beim Erhitzen gelb wird. In Säuren ist es unlöslich, löslich in Alkalien und Ammoniak. Mit letzterem bildet es das molybdänsaure Ammonium, $MoO_4(NH_4)_2$, welche Lösung beim Abdampfen ein Salz von der Zusammensetzung $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$, das gewöhnliche molybdänsaure Ammonium liefert. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich Molydänsäure, MoO_4H_2, aus. Beim Erhitzen erhält man Molybdänoxyd. Mit Phosphorsäure und Arsensäure bildet Molybdänsäure zusammengesetzte Säuren. Die Phosphormolybdänsäure, $PO_4H_3 11 MoO_3$, bildet mit Kalium, Natrium und Ammonium unlösliche Salze. Fügt man zu einer Lösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure eine phosphorsäurehaltige Flüssigkeit und erwärmt, so erhält man einen gelben, krystallinischen Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium, $11 MoO_3.PO_4(NH_4)_3 + 6H_2O$ (wichtige Reaktion zur Trennung und Bestimmung der Phosphorsäure). Zink und andere Reduktionsmittel reduzieren die Lösungen der Molybdänsäure zu niederen Oxyden, wodurch die Lösung blau, grün, braun und zuletzt gelb gefärbt wird. Schwefelwasserstoff fällt aus Molybdänsalzen Molybdäntrisulfid, MoS_3, löslich in Schwefelammonium. Dasselbe geht beim Glühen in Molybdändisulfid, MoS_2 (Molybdänglanz), über. Molybdänverbindungen färben die Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme grün.

Uran.

Uranium.

Atomgewicht: Ur = 240.

Das Uran kommt in verhältnismässig geringer Menge in der Natur vor, hauptsächlich als Uranerz oder Pechblende Ur_3O_8 ($= UrO_2 2UrO_3$), welche besonders im Joachimsthale im böhmischen Erzgebirge und Johann-Georgenstadt im sächsischen Erzgebirge gefunden wird. Dieses Erz wird unter Zusatz von Soda und Salpeter geröstet, wobei sich als unlösliches Röstprodukt Natriumuranat bildet, welches durch Waschen mit Wasser von Verunreinigungen, besonders arsensaurem und wolframsaurem Natrium getrennt wird. Durch Behandeln mit Sodalösung erhält man sodann das Natriumuranat in Lösung, aus welcher Säuren reines Natriumuranat, $Na_2Ur_2O_7 + 6H_2O$, fällen. Das Uranmetall erhält man durch Reduktion des Uran-

oxydes mit Kohle im elektrischen Ofen*) als silberweisses oder pulverförmig grauschwarzes Metall vom specifischen Gewichte 18,7, Schmelzpunkt ca. 1500° C., löslich in Salpetersäure, verdünnter Salz- und Schwefelsäure. Das Uran bildet folgende Verbindungen: Uranchlorür, $UrCl_4$, Uranoxydul, UrO_2 (diese Oxydulverbindungen sind sehr leicht an der Luft oxydierbar), ferner Uranpentachlorid, $UrCl_5$, Uranoxyd, UrO_3, Uransäure oder Uranylhydrat, $UrO_2(OH)_2$, welche mit Basen Salze, Uranate, bildet. Die Gruppe UrO_2 heisst Uranyl, mit Säuren Salze bildend (Uranylsalze). Uranoxyduloxyd, Ur_3O_8, Uranpentoxyd, Ur_2O_5. Von den Verbindungen sind wichtig das Uranoxyd, UrO_3, welches man durch Erhitzen von Uranylhydrat auf 250° C. in Form eines gelben Pulvers erhält. Beim Erwärmen mit Salpetersäure geht es in Uransäure (Uranylhydrat), $UrO_2(OH)_2$, über. Das Uranoxyd des Handels ist nicht das reine Uranyloxyd, sondern das Natrium- oder Ammoniumsalz der Uransäure, das gelbe Natrium- oder Ammoniumuranat, welche Salze beim Fällen von Uranylsalzen mit Natriumhydroxyd oder Ammoniak erhalten werden. Durch Fällen von Uransalzen mit Strontium- oder Baryumhydroxyd erhält man gelbe Farbkörper, Strontiumuranat und Baryumuranat, welche je nach Art der Herstellung in citronengelber bis dunkelroter Nuance erhalten werden.

Diese Verbindungen werden in der Mineralmalerei angewendet als sogenanntes Urangelb. Das Uranoxyd wird in der Glasfabrikation und Glasmalerei verwendet. (Uranglas mit grüngelber Fluorescenz.)

Uranylnitrat,

salpetersaures Uran, Uranium nitricum, $UrO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$.

Dieses schön gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle bildende Salz erhält man durch Lösen des Uranpecherzes oder des Uranoxydes in Salpetersäure. Aus der Lösung des Uranylnitrates fällt Kali- oder Natronlauge gelbes Kalium- oder Natriumuranat, $Ur_2O_7K_2$ oder $Ur_2O_7Na_2$ (Urangelb). Phosphorsaure Salze bringen in der Lösung der Uransalze einen gelben, unlöslichen Niederschlag von phosphorsaurem Uran hervor und in einer mit essigsaurem Ammonium versetzten Lösung von Phosphaten einen Niederschlag von Uranylammoniumphosphat, $PO_4UrO_2NH_4$, unlöslich in Essigsäure, welcher zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure (titrimetrisch) benützt wird. Die Uransalze sind lichtempfindlich und färben Curcumapapier braun. Schwefelammonium fällt Uransalze schokoladebraun durch Bildung von Uranylsulfid, UrO_2S. Bei Gegenwart von Ammonium oder Ammoniumkarbonat findet diese Fällung nicht statt, weil das Uranylsulfid löslich in diesen Verbindungen ist. Die Lösungen des Urans werden durch Zink und Schwefelsäure zu den ent-

*) Zur Erzeugung hoher Temperaturen benützt. Entweder wird hierbei der betreffende zu erhitzende Körper in den zwischen Kohlenstäben erzeugten galvanischen Lichtbogen eingeschaltet, oder es werden starke Ströme durch schlechte Leiter geleitet, welche dadurch zu intensiven Wärmequellen werden.

sprechenden Oxydulverbindungen reduziert. Die Boraxperle wird durch Uranverbindungen gelb gefärbt. Alkalien und Erdalkalien erzeugen in Uransalzlösungen gelbe Niederschläge, Uranate. Phosphate fällen gelbes Uranylphosphat, Ferrocyankalium braunes Uranylferrocyanid, $FeCy_6(UrO_2)_2$. Die Uransalze zeichnen sich durch grosse Giftigkeit aus.

Uranhaltige Farben dürfen nicht zur Herstellung und Umhüllung von Nahrungs- und Genussmitteln verwendet werden. Auf die Herstellung von Glasuren und Glaswaren findet diese Bestimmung des Reichsgesetzes keine Anwendung.

Mangan.

Manganum.

Atomgewicht: Mn = 55.

Das Mangan ist ein in der Natur sehr verbreitetes Metall welches sich gediegen nur im Meteoreisen findet. Das häufigste Manganerz ist der Braunstein, Pyrolusit (Mangansuperoxyd, MnO_2), welches sich in Thüringen, im Harz, in der Rheinprovinz, in Westfalen, in Sachsen, in Böhmen, Bayern, Baden, Hessen, Tirol, in Siebenbürgen, Amerika u. a. in grosser Menge vorfindet. Ferner findet sich das Mangan als Kieselmanganerz, seltener als Manganglanz und Manganblende (Mangansulfür, MnS), als Manganspat (Mangankarbonat, $MnCO_3$), als Braunit, Mn_2O_3, und Manganit, $Mn_2O_3 . H_2O$. Das Mangan ist fast ein steter Begleiter des Eisens, mit welchem es sich in den verschiedensten Gesteinen, Bodenarten, Wässern, Pflanzenaschen und auch im menschlichen Körper, im Blute, vorfindet. Das Manganmetall wird erhalten durch Reduktion eines geschmolzenen Gemisches von Manganchlorür, Chlorkalium und Magnesium. Das Mangan ist ein glänzendes, sprödes, an der Luft, besonders im fein verteilten und feuchten Zustande, leicht oxydierbares Metall; in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ist es leicht löslich. In der Kochhitze zersetzt es das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff. Es ist nur in den allerhöchsten Hitzgraden schmelzbar und besitzt ein specifisches Gewicht von 8,0. Das Mangan findet Anwendung in seinen Legierungen als Ferromangan zur Herstellung von Manganbronze durch Zusatz von Mangan zu Kupfer, Messing oder Bronze, zur Herstellung von Manganstahl, Mangankupfer, Spiegeleisen (s. bei Eisen). Bei einem Mangangehalte von 6 % ist das Kupfer so hart wie Stahl. Manganrotguss für Lagermetall enthält 80 % Kupfer, 9 % Mangankupfer, 5 % Zinn, 5 % Zink. Das weisse, gut verarbeitet polierbare Manganneusilber enthält 80 % Kupfer, 15 % Mangan und 5 % Zink. Das Kupfermangan oder Cupromangan, welches zur Herstellung dieser Legierungen verwendet wird, erhält man durch Zusammenschmelzen von Kupfer, Braunstein und Kohle in Tiegeln.

Manganoxydul, MnO.
Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$,
Manganoxydulhydrat.

Das Manganoxydul erhält man beim Erhitzen des Manganhydroxydes oder des Karbonats als ein grünliches, sehr leicht oxydierbares Pulver. Beim Glühen geht es wie alle Manganverbindungen in Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, über. Die niederen Sauerstoffverbindungen des Mangans nehmen hierbei Sauerstoff auf, die höheren Sauerstoffverbindungen des Mangans geben entsprechende Mengen Sauerstoff ab. Das Manganohydroxyd erhält man durch Fällen luftfreier Manganosalzlösungen mittels Alkalien in Form eines voluminösen, weissen Niederschlages, welcher unlöslich ist im Überschusse des Fällungsmittels und an der Luft unter Sauerstoffaufnahme sich braunschwarz färbt. Das Manganohydroxyd ist löslich in Chlorammonium. Das Manganoxydul bildet mit Säuren Salze, die Manganosalze, welche im wasserhaltigen Zustande blass rosa, im wasserfreien Zustande farblos sind. Dieselben werden von dem Sauerstoffe der Luft nicht oxydiert (Unterschied von den Eisenoxydulsalzen). Gegen Ammoniumsalze verhalten sie sich wie die Magnesiumsalze, indem erstere die Fällung des Manganoxyduls verhindern. Die ammoniakalische Lösung nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, und das Mangan fällt als Manganoxydhydrat aus.

Manganochlorid,
Manganchlorür, Manganum chloratum, $MnCl_2 + 4H_2O$.

Dieses Salz, erhalten durch Lösen des Mangankarbonates in Salzsäure, bildet rötliche Krystalle, leicht löslich in Wasser und ist ein Nebenprodukt bei der Chordarstellung (s. d.) durch Erhitzen des Braunsteins mit Salzsäure. Das Manganchlorür dient in der Technik, in der Färberei, besonders zur Herstellung des sogenannten Bisterbrauns auf Baumwolle, als Desinfektionsmittel u. s. w.

Manganosulfat,
schwefelsaures Mangan, $MnSO_4 + 7H_2O$.

Das Manganosulfat, erhalten durch Lösen von Mangankarbonat in verdünnter Schwefelsäure, bildet rosarote Krystalle, leicht löslich in Wasser. Es findet u. a. in der analytischen Chemie folgende Anwendung: Wenn Eisenoxydulsalze in salzsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert (titriert) werden, so wird ein Teil des Kaliumpermanganates durch die Salzsäure unter Chlorentwicklung zersetzt. Ist in der salzsauren Lösung des Eisenoxydulsalzes dagegen eine grössere Menge Mangansulfat vorhanden, so findet eine Chlorentwicklung nicht statt, das Mangansulfat überträgt dann gleichsam den Sauerstoff des Permanganates glatt an das Eisenoxydulsalz. Das Mangansulfat findet ausserdem in der Färberei, zur

Herstellung von Manganlustre in der Porzellanmalerei Anwendung.

Mangankarbonat,

kohlensaures Mangan, Manganum carbonicum, $MnCO_3$,

wird erhalten durch Fällen reiner Manganoxydulsalzlösung mittels kohlensaurer Alkalien. Es stellt ein weisses Pulver dar, löslich in verdünnten Säuren zu Mangansalzen. In der Natur findet es sich als Manganspat. Das Mangankarbonat fällt aus Eisenoxydlösungen alles Eisen. $3MnCO_3 + 2FeCl_3 + 3H_2O = 3MnCl_2 + 2Fe(OH)_3 + 3CO_2$.

Mangansulfür,

Manganosulfid, Schwefelmangan, MnS,

findet sich in der Natur als Manganblende und wird erhalten durch Fällen von Manganosalzlösungen mittels Schwefelammonium als fleischfarbiger Niederschlag, welcher sich an der Luft bräunt und leicht in verdünnter Salzsäure löslich ist.

Manganborat,

borsaures Mangan, MnB_2O_4,

wird erhalten durch Fällen einer Manganosalzlösung mittels Borax als weissgelbes, unlösliches Pulver und findet vielfach Anwendung unter dem Namen Siccativ in der Firnisfakrikation.

Manganoxyd,

Manganioxyd, Mn_2O_3.

Das Manganoxyd findet sich wasserfrei in der Natur als Braunit, wasserhaltig, $MnO(OH)$, als Manganit. Es bildet ein braunschwarzes Pulver und ist eine sehr schwache Base, deren sehr zersetzliche Salze eine dunkelrote Farbe besitzen. Am leichtesten erhält man die phosphorsauren Salze durch Einkochen von Manganverbindungen mit Phosphorsäure unter Zusatz von Salpetersäure. Durch gelindes Erhitzen von salpetersaurem Manganoxyd erhält man wasserfreies Manganoxyd. Das

Manganioxydhydrat, $Mn_2(OH)_6$,

erhält man künstlich als dunkelbraunen Niederschlag, wenn man einer mit Chlorammonium versetzten Lösung eines Manganosalzes Ammoniak zufügt und an der Luft stehen lässt. Dasselbe löst sich in kalter Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit, welche Manganichlorid, Mn_2Cl_6, enthält und beim Erwärmen in Manganochlorid und Chlor zerfällt (s. bei Chlordarstellung).

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4.

Das Manganoxyduloxyd kommt in der Natur vor als Hausmannit und entsteht als Endprodukt beim Erhitzen aller Manganverbindungen (s. auch bei Manganoxydul).

Mangandioxyd,

Manganperoxyd, Manganhyperoxyd, Mangansuperoxyd, MnO_2.

Das Manganhyperoxyd findet sich in der Natur als Braunstein oder Pyrolusit in grosser Menge. Es ist eine graphitschwarze, strahlig krystallisierende Masse, welche ein grauschwarzes Pulver liefert. Es ist das wichtigste Manganmineral und der Ausgangspunkt zur Herstellung aller anderen Manganverbindungen. Beim Erhitzen giebt es Sauerstoff ab, und es hinterbleibt Manganoxyduloxyd, $3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$, dient daher zur Sauerstoffdarstellung (s. bei Sauerstoff). Desgleichen entwickelt das Mangansuperoxyd, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Sauerstoff, wobei sich zuerst Manganisulfat, dann unter Sauerstoffabgabe Manganosulfat bildet. In kalter konzentrierter Salzsäure löst sich das Manganhyperoxyd zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, Manganichlorid, $MnCl_4$, welche in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen in Manganchlorür und Chor zerfällt. Das Manganhyperoxyd bildet mit Wasser ein Hydrat, $MnO(OH)_2$. Als solches wird es erhalten durch Fällen einer schwach alkalischen oder Natriumacetat enthaltenden Mangansalzlösung durch Oxydationsmittel, unterchlorigsaures Natrium, Chlor, Brom, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd. Das Manganhyperoxyd hat keine basischen Eigenschaften. In verdünnten Säuren ist es unlöslich, wenn nicht gleichzeitig ein Reduktionsmittel wie schweflige Säure oder Oxalsäure vorhanden ist, welches das Manganhyperoxydhydrat in Manganosalz verwandelt. Die Oxyde, das Hyperoxyd, Oxyduloxyd des Mangans und die höheren Oxyde geben mit Schwefelsäure und Salzsäure den Sauerstoff, welchen sie mehr enthalten als dem Oxydule entspricht, als solchen oder einer äquivalenten Menge Chlor ab. Der Wert des Braunsteins besteht in seinem Gehalt an reinem Manganhyperoxyd.*) Letzterer wird in den käuflichen Braunsteinsorten ermittelt durch die Menge Chlor, welche derselbe mit Salzsäure entwickelt oder durch die Menge Kohlensäure, welche er beim Behandeln mit Oxalsäure liefert.

Das Manganhyperoxyd findet vielfache Verwendung in der Glasfabrikation, zur Herstellung galvanischer Elemente (als Polarisationsmittel), zur Herstellung vieler chemischer Präparate, z. B. des Kaliumpermanganates und anderer Mangansalze, zur Sauerstoffbereitung, in der Zündholzfabrikation, für Töpfer- und Steingutwaren und zur Herstellung von Chor mittels Salzsäure, demnach zur Herstellung von Chlorkalk, chlorsaurem Kali u. s. w. Bei der Chlorherstellung werden die abfallenden Manganchlorürlaugen nach dem Verfahren von Weldon wieder zu Manganhyperoxyd regeneriert. Die Lauge wird zu diesem Zwecke mit Kalk neutralisiert, und die geklärte Lauge mit Kalkmilch und Luft behandelt, wodurch sich eine Verbindung von Manganhyperoxyd und Calciumoxyd als sogenannter Weldonschlamm bildet. $MnCl_2 + 2CaO + O = MnO_2CaO + CaCl_2$. Der Weldonschlamm dient wieder zur Be-

*) Im Handel wird der 60 % Braunstein, also solcher mit 60 % reinem Manganhyperoxyd, als Norm angenommen, von welcher aus bei einem festgesetzten Preise der Wert nach steigenden oder fallenden Prozenten bestimmt wird.

reitung von Chlor; auch findet er in anderen Industrien Verwendung, zum Färben von Thon, von Thonmischungen (künstlichen Terrakotten). Natürliches Manganhyperoxyd besitzt kein so grosses Färbevermögen, als der, Manganhyperoxyd in sehr fein verteiltem Zustande enthaltende Weldonschlamm. Ein künstlich hergestelltes Mangansuperoxydhydrat ist unter dem Namen Münchener-Schwarz als Farbe im Handel, welche besonders in der Wasserglasmalerei Verwendung findet.

Mangansäure und Übermangansäure.

Beim Schmelzen von Mangansuperoxyd mit Ätzalkalien unter Luftzutritt oder bei Gegenwart von Oxydationsmitteln,*) z. B. Salpeter oder chlorsaurem Kali, bildet sich mangansaures Kalium, MnO_4K_2. Die erhaltene Schmelze des mangansauren Kaliums löst sich in wenig Wasser mit grüner Farbe auf; mit mehr Wasser wird dieselbe unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat in rotes übermangansaures Kali übergeführt, indem die Lösung allmählich von Grün, Violett, Blau in Rot übergeht (mineralisches Chamäleon), $3MnO_4K_2 + 3H_2O = 2MnO_4K + MnO(OH)_2 + 4KOH$. Rascher erfolgt dieser Farbenwechsel auf Zusatz von Säuren oder durch Einleiten von Kohlensäure, wodurch das Alkali entzogen wird. Bei Konzentration der roten Lösung erhält man das Kaliumpermanganat, übermangansaure Kali oder Chamäleon, Kalium hypermanganicum oder permanganicum, $KMnO_4$, in Form dunkelroter, rhombischer Prismen, löslich in 12 Teilen Wasser. Säuren scheiden aus den Lösungen des übermangansauren Kali Übermangansäureanhydrid, Manganheptoxyd, Mn_2O_7, als ölige Flüssigkeit aus, welche beim Erwärmen violette Dämpfe bildet, beim raschen Erhitzen explodiert. Das Manganheptoxyd ist ein sehr energisches Oxydationsmittel. Organische Stoffe, wie Papier, entzünden sich damit. Das übermangansaure Kali ist ein sehr energisches Oxydationsmittel, indem es sehr leicht Sauerstoff und zwar Sauerstoff in sehr aktivem Zustande abgiebt. Organische Stoffe, welche damit zu Kohlensäure oxydiert werden, können zu Explosionen Ursache geben. So wird z. B. durch übermangansaures Kali Alkohol heftig unter Kohlensäureentwicklung oxydiert. In alkalischer Lösung wird das Kaliumpermanganat zuerst zu Kaliummanganat, dann zu Manganhyperoxydhydrat reduziert. In saurer Lösung wird das Kaliumpermanganat zu farblosem Manganoxydulsalz reduziert. Dabei geben 2 Moleküle Kaliumpermanganat 5 Atome Sauerstoff ab. $2MnO_4K + 10SO_4Fe + 8SO_4H_2 = 2SO_4Mn + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O + SO_4K_2$. Infolge seiner grossen Oxydationswirkung wird sowohl das mangansaure als das übermangansaure Kali in grossen Mengen als Desinfektionsmittel zur Zerstörung von Gerüchen (Mundwasser), als Bleichmittel für Baumwolle, Leinen, Wolle, Schwämme, Öle, Wachs u. dgl. vielfach verwendet, indem die Farbstoffe durch den Sauerstoff des Permanganates zu farblosen Verbindungen oxydiert werden.

*) 2 Teile Braunstein werden eingetragen in eine Schmelze von 1 Teil Kaliumchlorat und 2 Teilen Kaliumhydroxyd.

Beim Bleichen aller dieser Stoffe ist zu bedenken, dass das Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung bei Gegenwart eines oxydierbaren Körpers unter Sauerstoffabgabe in Mangansuperoxydhydrat und Kaliumhydroxyd zerfällt, dass das Alkali viele Stoffe unangenehm beeinflussen kann und dass das Mangansuperoxyd den damit behandelten Gegenständen eine braune Farbe erteilt (daher Anwendung von Kaliumpermanganat zum Färben von Holz, Braunfärbung), $2\,KMnO_4 + 3\,H_2O = 3O + 2MnO(OH)_2 + 2KOH$. Um die Wirkung des Alkalis zu verhindern, kann die Lösung mit verdünnten Säuren versetzt werden, oder, wenn das nicht angeht, mit einer Magnesiumsulfatlösung, welche sich dann mit dem entstehenden Alkali umsetzt in Kaliumsulufat und Magnesiumhydroxyd, letzteres von äusserst schwach basischen Eigenschaften. $2KMnO_4 + MgSO_4 + 3H_2O = K_2SO_4 + 2MnO(OH)_2 + O_3 + Mg(OH)_2$. Das auf den organischen, zu bleichenden Stoffen abgelagerte Mangansuperoxydhydrat, welches an und für sich in verdünnten Säuren nicht löslich ist, wird, wie z. B. beim Bleichen von Schwämmen, durch Zusatz von Schwefeldioxyd, Natriumbisulfit oder Natriumhyposulfit oder Oxalsäure in lösliches Manganoxydulsalz übergeführt, $MnO(OH)_2 + SO_2 = MnSO_4 + H_2O$.

Die Manganverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme violett, in der Reduktionsflamme nicht. Die Manganverbindungen, mit Soda und Salpeter geschmolzen, geben eine grüne Schmelze. Die Mangansalzlösungen werden durch kein Metall aus ihren Lösungen gefällt. Schwefelwasserstoff fällt Mangansalzlösungen nicht, Schwefelammonium dagegen fällt fleischfarbiges Mangansulfür unlöslich in Schwefelammonium und Ammoniak, leicht löslich in verdünnten Säuren. Aus den Mangansalzen fällen Karbonate und Oxalate weisses Manganokarbonat bezw. Manganooxalat weniger leicht oxydierbar als das Manganohydrooxydul. Baryumkarbonat fällt Mangansalzlösungen nicht. Eine auch nur Spuren von Manganverbindungen enthaltende Lösung, mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd erwärmt, giebt durch Bildung von Übermangansäure eine intensiv rote Lösung (empfindlichste Reaktion auf Mangansalze bei Abwesenheit von Chlorverbindungen).

Nickel.

Niccolum.

Atomgewicht: Ni = 59.

Das Nickel findet sich gediegen nur im Meteoreisen. Seine wichtigsten Erze sind (wie auch für das dem Nickel verwandte Kobalt) die den Sulfiden nahestehenden Arsenverbindungen, so das Kupfernickel, NiAs, der Nickelglanz oder Nickelarsenkies, $NiAs_2NiS_2$, welche in Schweden, im Harz in Thüringen, Vogtland, Westfalen und Steiermark vorkommen, ferner die geschwefelten Erze, Schwefeleisen mit Schwefelnickel, woraus ein grosser Teil des heute im Verkehr befindlichen Nickels stammt. Grosse Mengen dieser Erze finden sich besonders in den reichen Minen, welche nahe dem Nordufer

des Huronsees in Ontario (Kanadien) liegen. Sie enthalten ca. 3 % Nickel und 4 % Kupfer. Ausserdem wird auch aus kieselsaurem Nickel, dem sogenannten Garnierit (mit 15 % Nickel, Neukaledonien) Nickel gewonnen. Die Nickelerze enthalten meist auch Kobalt, umgekehrt Kobalterze auch Nickel. So wird aus der bei der Fabrikation der Smalte (siehe bei Kobalt) aus Kobalterzen gewonnene Kobaltspeise ebenfalls Nickel erzeugt. Die Gewinnung des metallischen Nickels geschieht durch Röst- und Schmelzprozesse der Nickelerze, wobei das Eisen verschlackt, das Kupfer als Stein abgeschieden wird. Die hinterbleibende sogenannte Nickelspeise wird dann in Hochöfen reduzierend verschmolzen. Das Rohnickel wird dann ähnlich wie das Eisen beim Puddelprozess raffiniert. Neuerdings werden Nickelerze auch auf nassem Wege und nach dem Verfahren von Mond verarbeitet, wobei die nickelhaltigen Erze durch gasförmige Reduktionsmittel reduziert werden. Über das erhaltene Materiel wird bei 150° C. Kohlenoxydgas geleitet, wobei sich eine flüchtige Nickelverbindung, Nickelkarbonyl, $Ni(CO)_4$, bildet. Letztere wird bei der hohen Temperatur wieder in Kohlenoxyd und Nickel zerlegt. Chemisch reines Nickel erhält man durch Glühen von oxalsaurem Nickel. Das Nickel ist ein silberweisses Metall vom specifischen Gewichte 8,9, Schmelzpunkt 1390—1420; es wird von Magneten angezogen. Das Nickel besitzt eine bedeutende Härte und Politurfähigkeit und im reinen Zustande eine grosse Dehnbarkeit, lässt sich hämmern, walzen, zu Draht ausziehen, ist schweissbar, etwas fester als Eisen. Luft und Wasser verändern das Nickel nicht. Wie das Eisen bildet es mit Kohlenstoff Kohlenstofflegierungen. Letztere sind leichter schmelzbar als das reine Nickel. Beim Schmelzen nimmt das Nickel Gase auf, besonders Kohlenoxyd, und giebt daher beim Giessen einen blasenreichen Guss. Dieser Übelstand wird durch Zusatz von $^1/_{10}$ % Mangan, Aluminium oder Magnesium verhindert. Leicht löslich ist das Nickel in Salpetersäure, schwer löslich dagegen in Salzsäure und Schwefelsäure. Das Nickel wird besonders zum Platieren, zur Herstellung von Legierungen (Münzen), zum galvanischen Überziehen von Metallen benützt. Geschirre aus Nickel oder vernickelte Geschirre geben unter Umständen an saure Speisen etwas Nickel ab. Letzteres wirkt indess nicht gesundheitschädlich. Die hauptsächlichsten Legierungen sind Nickelaluminium, 20 Teile Nickel, 8 Teile Aluminium (zu Fäden für die Passementerie), ferner Argentin, Neusilber (s. bei Kupferlegierungen) und die gangbaren Nickelmünzen (75 % Kupfer, 25 % Nickel; ein 10 Pfennigstück = 4 g, ein 5 Pfennigstück = 2,5 g). Je mehr Nickel eine Legierung enthält, desto weisser, härter und politurfähiger ist dieselbe.

Nickel bezw. nickelhaltige Legierungen waren bereits den Chinesen in früheren Zeiten bekannt. Als eigentümliches Metall wurde dasselbe 1751 von Cronstedt erkannt.

Nickelchlorür,

Chlornickel, Niccolum chloratum, $NiCl_2 + 6H_2O$,

wird erhalten durch Auflösen von Nickelhydroxyd in Salzsäure und bildet wasserhaltige, grüne, monokline Prismen, wasserfrei ein gelbes Pulver.

Nickelcyanür,

Cyannickel, $Ni(CN)_2$, Niccolum cyanatum.

Cyankalium erzeugt in Nickeloxydulsalzen einen grünlichen Niederschlag — Nickelcyanür $Ni(CN)_2$, der sich im Überschuss des Fällungsmittels zu einer bräunlich-gelben Flüssigkeit löst — Kaliumnickelcyanür $Ni(CN)_2 . 2KCN + H_2O$. Diese Lösung wird durch Säuren unter Abscheidung von Nickelcyanür gefällt. Längeres Stehen oder Kochen hat auf dieses Verhalten keinen Einfluss. Aus dieser Lösung fällt beim Erwärmen mit Natronlauge und Bromwasser Nickelihydroxyd, — Trennung von Nickel und Kobalt — während sich bei Gegenwart von wenig Nickel die Flüssigkeit tintenartig färbt.

Nickelhydroxyd,

Nickelohydroxyd, Niccolum oxydatum hydricum, $Ni(OH)_2$.

Aus Nickeloxydulsalzen fällen Alkalien einen apfelgrünen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat, welcher in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist. Beim Erhitzen verliert derselbe Wasser und geht in Nickeloxydul, NiO, über.

Nickelsulfat,

schwefelsaures Nickel, Niccolum sulfuricum, $NiSO_4 + 7H_2O$,

erhalten durch Auflösen von Nickelhydroxyd in Schwefelsäure, bildet grüne, rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser. Das Nickelsulfat bildet mit Alkalisulfaten Doppelsalze.

Nickelammoniumsulfat,

Niccolum sulfuricum ammoniatum, sogenanntes Nickelsalz, $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$.

Dieses Doppelsalz dient hauptsächlich zur Herstellung von Nickelbädern für galvanische Vernickelung (70 g Nickelammoniumsulfat, 10 g Borsäure, 1 l Wasser = Nickelbad).

Vernickelt werden besonders Eisen und Stahlwaren. Bei der galvanischen Vernickelung besteht die positive Elektrode aus einer Nickelplatte (Nickelanode), während der zu vernickelnde Gegenstand mit der negativen Elektrode (Kathode) verbunden ist. Durch einfaches Ansieden wird schwach mittels einer Lösung von Zinkchlorid und Nickelsulfat vernickelt.

Nickelsulfür, NiS,

Schwefelnickel,

erhält man durch Fällen von Nickelsalzlösungen mit Schwefelammonium in Form eines schwarzen Niederschlages, unlöslich in verdünnten Säuren, etwas löslich in Schwefelammonium, leicht löslich in Königswasser.

Nickeloxyd, Ni_2O_3, und Nickelihydroxyd,
Nickelihydroxyd, $Ni_2(OH)_6$.

Beim Glühen von salpetersaurem Nickeloxydul hinterbleibt ein schwarzes Pulver von Nickeloxyd. Beim Versetzen einer Nickelsalzlösung mit Natronlauge und Brom erhält man einen schwarzen Niederschlag von Nickelihydroxyd, unlöslich in Cyankalium (Unterschied von Kobalt).

Nickelkarbonyl, $Ni(CO)_4$.

Beim Überleiten von Kohlenoxyd bei 150° C. über metallisches Nickel erhält man diese Verbindung als eine bei 43° C. siedende Flüssigkeit von 1,318 spec. Gew., welche bei 200° C. in Nickel und Kohlenoxyd zerfällt. Anwendung bei der Nickelgewinnung, auch vorgeschlagen zur Vernickelung.

Die Nickelverbindungen, mit wasserfreier Soda auf der Kohle in der Reduktionsflamme behandelt, geben ein graues, unschmelzbares, magnetisches Pulver. Die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme gelbbraun, in der Reduktionsflamme grau gefärbt. Die Nickelsalze sind im wasserhaltigen Zustande grün, im wasserfreien gelb. Aus den Lösungen derselben fällen Alkalien hellgrünes Nickelhydroxyd, im Überschuss der Alkalien unlöslich, beim Kochen und Stehen sich nicht verändernd (Unterschied von Kobalt). Schwefelammonium fällt schwarzes Nickelsulfür.

Kobalt.

Cobaltum.

Atomgewicht: Co = 59.

Gediegen findet sich das Kobalt nur im Meteoreisen; in den Erzen findet es sich meist als Begleiter des Nickels. Die wichtigsten Erze sind Speisekobalt, $CoAs_2$ (Sachsen, Hessen, Steiermark, Frankreich, Ungarn, England) und Glanzkobalt, $CoAs_2 + CoS_2$ (Schweden, Norwegen, Schlesien, Westfalen, Elsass und Kaukasus). Das Kobalt wird in geringer Menge metallisch dargestellt, indem die gerösteten Erze in Lösung gebracht werden. Von diesen Lösungen wird nach Entfernung der begleitenden Metalle, Blei, Wismuth, Kupfer, Eisen, das Kobalt als Oxydhydrat gefällt, und das Kobaltoxyd mit Kohle reduzierend verschmolzen. Die meisten Erze werden jedoch direkt auf das Hauptkobaltprodukt, auf Smalte (ein durch Kobalt blau gefärbtes Kaliglas, welches als Farbmaterial viel Verwendung findet), verarbeitet, indem die gerösteten Erze im Glasofen mit Quarz und Pottasche verschmolzen werden. Chemisch reines Kobalt wird durch Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul dargestellt. Das metallische Kobalt ist ein glänzendes Metall von der Farbe des polierten Eisens, magnetisch, schwer schmelzbar und luftbeständig. Specifisches Gewicht 8,9. Salpetersäure löst es leicht, Salzsäure und Schwefelsäure schwerer zu Oxydulsalzen. Ähnlich wie das Nickel, doch in

viel geringerem Masse dient das Kobalt zum Überzuge von anderen Metallen (Verkobalten) und zu Legierungen.

Kobaltchlorür, Kobaltochlorid,

Cobaltum chloratum, $CoCl_2 + 6H_2O$,

im wasserhaltigen Zustande rote monokline Säulen, im wasserfreien Zustande ein blaues Salz, erhalten durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure. Auf den Unterschied in der Farbe des wasserhaltigen Salzes einerseits, des wasserfreien andererseits gründet sich die sogenannte sympathische Tinte (auch die sogenannten Wetterbilder). Schreibt man mit einer verdünnten Kobaltchlorürlösung (1:10), welche eine blassrosa Farbe besitzt, auf Papier, so sind nach dem Trocknen die blassen Schriftzüge unsichtbar, beim Erwärmen treten dieselben jedoch mit blauer Farbe hervor, werden aber beim Erkalten infolge von Wasseranziehung wieder unsichtbar.

Kobaltcyanür

Cyankobalt, Cobaltum cyanatum, Kobaltocyanid, $Co(CN)_2$.

In Kobaldoxydulsalzen erzeugt Cyankaliumlösung einen bräunlichen Niederschlag — Kobaltcyanür, $Co(CN)_2$, welches sich bei Zugabe von mehr Cyankalium zu einer grünbraunen Flüssigkeit auflöst — Kaliumkobaltocyanid $Co(CN)_2 . 4 KaCN$. — Aus dieser Lösung wird bei sofortigem Ansäuren Kobaltcyanür unverändert wieder abgeschieden, wie auch durch sofortiges Erwärmen mit Natronlauge und Brom-Kobaltihydroxyd ausfällt. Kocht man aber die Lösung des Kaliumkobaltcyanids, so geht sie unter Oxydation und gleichzeitiger Gelbfärbung in kobalticyanwasserstoffsaures Kalium $Co(CN)_6Ka_3$ (Kaliumkobalticyanid, Kobalticyankalium) über, und wird dann weder durch Säuren noch durch Brom u. s. w. gefällt, (Unterschied und Trennung von Nickel). Mit Schwefelsäure eingedampft entsteht Kobaltosulfat.

Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2$.

Durch Alkalien wird aus Kobaltoxydulsalzen das Kobaltohydroxyd in heisser Lösung als rötlicher Niederschlag erhalten, der sich an der Luft durch Oxydation braun färbt. Aus kalten Lösungen fällen Alkalien blaues basisches Salz. Beim Glühen geht das Kobaltohydroxyd in graues Kobaltoxyd über, welches sich beim längeren Glühen in Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4, verwandelt.

Kobaltosulfat,

schwefelsaures Kobaltoxydul, Cobaltum sulfuricum,
$CoSO_4 + 7H_2O$,

bildet rote monokline Prismen, dient zum Verkobalten (Kobaltbad, 30 g dieses Salzes auf 1 l Wasser).

Kobaltnitrat,

Kobaltonitrat, Cobaltum nitricum, salpetersaures Kobalt,
$Co(NO_3)_2 + 6H_2O$,

bildet rote Prismen, leicht löslich in Wasser, dient in der Chemie als Reagens (Lötrohranalyse). Thonerdesalze, damit

befeuchtet und geglüht, geben eine blaue, Zinksalze eine grüne, Magnesiasalz eine rosenrote Schmelze.

Kobaltsulfür,
Schwefelkobalt, CoS,

wird erhalten durch Fällen von Kobaltoxydulsalzen mit Schwefelammonium als schwarzer Niederschlag, unlöslich in verdünnten Säuren.

Kobaltsilikate und Kobaltfarben.

Durch Schmelzen von Kobalterzen mit Quarz und Pottasche erhält man Kobaltkaliumsilikate (hierbei scheidet sich das Nickel als sogenannte Kobaltspeise, d. i. Nickelarsen mit etwas Kobalt, ab). Die Kobaltsilikate besitzen eine blaue Farbe und sind unter dem Namen **Smalte** geschätzte, beständige Farben. Die Smalte besteht durchschnittlich aus 65—72 % Kieselerde, 2,2—7 % Kobaltoxydul, 2—22 % Kalium, 0,5—20 % Thonerde. Durch einen Gehalt an Nickel erhält die Smalte einen violetten Ton, durch Wismuth eine grünlichblaue Farbe. Ein Eisengehalt färbt sie schmutzig. Die Smalte ist eine sehr beständige Farbe, welche weder von Licht noch Luft oder Bindemitteln verändert wird. Hauptsächlich dient sie als Leimfarbe in der Dekorationsmalerei, und in der Keramik als Schmelzfarbe.

Kobaltblau, auch Königsblau, Thenard's Blau genannt, hat als Körper Thonerde, welche durch Kobalt blau gefärbt ist. Im Handel kommen verschiedene Sorten vor, welche entweder nur aus Kobaltoxydulthonerde oder aus phosphorsaurer Kobaltoxydthonerde mit oder ohne Zusatz von Zinnoxyd bestehen; eine sehr beständige Farbe, mit allen Farben und Bindemitteln mischbar; sie wird besonders als Wasser-, Fresko- und Waschblaufarbe gebraucht, ebenso in der Glas- und Porzellanmalerei und beim Banknotendruck. Hierbei ist das Kobalt besonders wertvoll, weil eine damit gedruckte Schrift nicht photographisch reproduziert werden kann.

K o b a l t g r ü n, sogenanntes Rinmanngrün, wird erhalten durch Glühen kobalthaltigen Zinkoxydes und besteht durchschnittlich aus 12 % Kobaltoxydul und 88 % Zinkoxyd; eine sehr beständige Farbe.

Kobaltikaliumnitrit, $Co(NO_2)_3 3KNO_2$,

entsteht in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages beim Versetzen einer Kobaltnitratlösung mit salpetrigsaurem Kalium. Anwendung in der analytischen Chemie (Trennung von Co und Ni) als Malerfarbe, sogenanntes Kobaltgelb.

Kobaltoxyd und Kobalthydroxyd, Kobaltioxyd und Kobaltihydroxyd, Co_2O_3 und $Co_2(OH)_6$.

Das Kobaltoxyd erhält man als schwarzes Pulver durch Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul. In der Rotglut geht

dasselbe in Kobaltoxyduloxyd über, Co_3O_4, welches bei Weissglut sich in Kobaltoxydul, CoO, verwandelt. Versetzt man eine Kobaltoxydulsalzlösung mit Natronlauge und Brom oder Wasserstoffhyperoxyd, so erhält man schwarzes Kobalthydroxyd, unlöslich in Cyankalium (Unterschied von Nickel). Aus einer mit Natronhydroxyd versetzten Cyankobaltlösung wird Kobalt durch Brom nicht gefällt. Kobaltoxyd, mit Schwefelsäure erhitzt, entwickelt Sauerstoff unter Bildung des entsprechenden Oxydulsalzes, mit Salzsäure erwärmt, entwickelt es Chlor. Das Kobaltoxyd färbt Glasflüsse blau, wird daher in grossen Mengen in der Keramik zur Herstellung von Glasuren, Emailen und in der Glasmalerei angewandt.

Kobaltverbindungen, mit wasserfreier Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, geben ein graues, unschmelzbares magnetisches Pulver. Die Boraxperle färben Kobaltverbindungen blau. Alkalien fällen aus Kobaltsalzen in der Kälte blaues basisches Salz, welches beim Erwärmen in rosarotes Kobalthydroxyd übergeht, im Überschuss des Fällungsmittels unlöslich. Die Kobaltoxydulsalze sind wasserhaltig rot, wasserfrei blau. Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel, salpetrigsaures Kali fällt Kobaltkaliumnitrit (Unterschied von Nickel).

Eisen.

Ferrum.

Atomgewicht: Fe = 56.

Das Eisen ist eines der verbreitetsten Metalle, und ist dasselbe und dessen Ausbringung aus Erzen schon sehr lange, bis ungefähr 2000 Jahre vor Christus bekannt. Gediegen kommt das Eisen nur im Meteoreisen vor. Die metallreichsten Eisenerze sind das Magneteisenerz, Eisenoxyduloxyd, $FeO\,Fe_2O_3$, mit 72,4 % Eisen (Schweden, Norwegen, Lappland, Ural, Nordamerika, Schlesien, Harz, Sachsen, Thüringen, Österreich, Schweiz, Spanien, Brasilien u. s. w.) und das Roteisenerz oder der Eisenglanz (Hämatit), Fe_2O_3, mit 70 % Eisen (besonders auf der Insel Elba, Schweiz, Italien, Sachsen, Böhmen, Harz, Ural, Frankreich, Brasilien, Schweden, Lappland und Norwegen). Die häufigsten Eisenerze sind das Brauneisenerz (Brauneisenstein), $Fe_4O_9H_6$, mit 60 % Eisen, Eisenoxydhydrat, welches überall sehr verbreitet in grossen Mengen, so in Lothringen, Luxemburg u. s. w. sich findet und der Eisenspat, Siderit, basisch kohlensaures Eisenoxydul (Spateisenstein), $FeCO_3$, mit 48,3 % Eisen, sowie der Eisenkies (Schwefeleisen, Pyrit, welcher sich besonders auf Elba, in der Schweiz, Ungarn, Böhmen, Sachsen, Hessen, Norwegen, Schweden, England, Ural und Amerika vorfindet. Gemenge von Spateisenstein, mit Thon bilden den Thoneisenstein mit 28—35 % Eisen. Das

Eisen ist für die organische Natur von grosser Bedeutung. Es ist sowohl für das Pflanzen- als für das Tierleben unentbehrlich. Als Bestandteil des Blutfarbstoffes spielt es eine Hauptrolle bei den Atmungs- und Stoffwechselprozessen der Warmblüter, ebenso bei der Bildung des Chlorophylls in den Pflanzen, welches eine ähnliche Rolle wie die Blutkörperchen im Tierkörper spielt. Von allen schweren Metallen ist das Eisen das einzige für das organische Leben unentbehrliche und kann durch kein anderes Metall ersetzt werden. Seine Verbreitung auf der Erdoberfläche ist eine so allgemeine, dass vollständig eisenfreie Körper eine grosse Seltenheit sind.

Wir finden es in fast allen Wässern, in allen Mineralien, im Boden, in unserer Nahrung u. s. w. In einem normalen Menschen von 70 kg Gewicht finden sich in den verschiedensten Verbindungen 45 g Eisen, was, die Bewohner der Erde zu 1400 Millionen angenommen, eine Menge von ca. 72 Millionen Kilo ausmacht. In der täglichen Nahrung nehmen wir immer geringe Mengen Eisen zu uns. Das Eisen findet sich besonders im Blut. Die Blutkörperchen, welche ca. 50 % der Blutflüssigkeit betragen, enthalten ca. 7 % eines eisenhaltigen, roten Farbstoffes, des Hämatins, welches, mit Globulin verbunden, das Hämoglobin bildet. Das Hämoglobin hat die Eigenschaft, den Sauerstoff lose zu binden (Oxyhämoglobin) und zu übertragen. Der Bestand des tierischen und menschlichen Organismus ist an eine gewisse Menge Eisen gebunden. Die täglich ausgeschiedenen geringen Mengen Eisen müssen wieder ersetzt werden (täglich ca 0,06 gr) Im normalen Zustande geschieht dies durch eisenhaltige Nahrung. Besonders eisenreich sind Rindfleisch (mit 0,06 g), Kalbfleisch (0,04 g), Eigelb (0,05 g), Kohlraben (0,025 g), Kartoffel (0,07 g), Möhren (0,056 g), Linsen (0,041 g, Eisenoxyd in 100 g trockener Substanz). Verhältnismässig arm an Eisen ist die Milch mit 0,003 g Eisenoxyd. Anorganische Eisensalze sind im menschlichen Körper so gut wie unresorbierbar. Dieselben müssen erst in organische Eisenverbindungen übergeführt oder als organische Eisenverbindungen eingeführt werden.

Reines Eisen erhält man, wenn man über auf ca. 500° C. erhitztes Eisenoxyd reines Wasserstoffgas leitet, oder durch Erhitzen von oxalsaurem Eisen gleichfalls im Wasserstoffstrome. $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$. Man erhält das Eisen hierbei in Form eines grauschwarzen, feinen, glanzlosen Pulvers (reduziertes Eisen, Ferrum reductum). Dasselbe enthält neben reinem Eisen stets noch geringe Mengen von Eisenoxyduloxyd. Je nach der stattgehabten Temperatur erhält man lockeres, schweres oder pyrophorisches Eisen, d. h. an der Luft verglimmendes Eisen oder solches, welches diese Eigenschaft nicht hat. An der Luft erhitzt, verglimmt es leicht zu Eisenoxyd. Das chemisch reine Eisen ist sehr weich, besitzt ein specifisches Gewicht von 7,78 und verändert sich nur langsam an der Luft. Es schmilzt bei 1800° C. Im Sauerstoff verbrennt es mit hellem Lichte. Von Magneten wird es angezogen und wird dabei selbst magnetisch. In der Rotglühhitze zersetzt das Eisen das Wasser unter Bildung von Eisenoxyduloxyd und Freiwerden von Wasserstoff (s. bei Wasserstoff). In Salz- und Schwefelsäure löst sich das Eisen leicht unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Eisenchlorür bezw. Eisensulfat. Bei reinem Eisen ist der entweichende Wasserstoff geruchlos, bei gewöhnlichem Eisen aber enthält derselbe

Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff und besonders übelriechende Kohlenwasserstoffe. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Eisen unter Entwicklung von Stickstoffoxyd. Taucht man Eisen zuerst in konzentrierte Salpetersäure, spült es mit Wasser ab, so löst es sich nicht mehr in verdünnter Salpetersäure auf. Diese Erscheinung, sogenannter passiver Zustand des Eisens, beruht wahrscheinlich auf einer oberflächlichen Bildung von Eisenoxydul. Das reine Eisen hat für die Technik infolge seiner Weichheit und Strengflüssigkeit und geringen Widerstandsfähigkeit keine Bedeutung. Für die Praxis hat nur das mit Kohlenstoff in verschiedener Form verbundene Eisen Bedeutung, indem seine Eigenschaften schon durch verhältnismässig geringen Kohlenstoffgehalt eine bedeutende Änderung erfahren. Aufgabe der Hüttentechnik ist es, Eisensorten von bestimmten Eigenschaften zu erzeugen. Die Eisenerzeugung wird in grossem Massstabe betrieben, und ist die Vervollkommnung dieser Technik von bedeutendem Einflusse auf unser ganzes Kulturleben gewesen. Im Jahre 1890 betrug die gesamte Eisenerzeugung 27'500,000 Tonnen, woran Amerika mit 9'350,000, England mit 8'030,000, Deutschland mit 4'066,000, Frankreich mit 1'097,000 Tonnen beteiligt sind. Zur Gewinnung des technischen Eisens dienen hauptsächlich die oxydischen und karbonathaltigen Erze, ebenso Thoneisensteine. Weniger geeignet sind die Schwefelverbindungen des Eisens, z. B. der Pyrit und die, phosphorsaures Eisen enthaltenden Erze. Während man früher im Hinblick auf die Gewinnungsart die Eisensorten einteilte in Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl, unterscheidet man heute, den neueren Herstellungsverfahren entsprechend, 1) das Roheisen. Dasselbe enthält stets mehr als 2,3, meist 9—10 % fremde Stoffe, davon 2—5 % Kohlenstoff. Es schmilzt, ohne vorher zu erweichen, und ist nicht schmiedbar. 2) Das schmiedbare Eisen mit weniger als 2,3 % und gewöhnlich weniger als 1 % fremden Stoffen, unter denen der Kohlenstoff vorwiegt. Es erweicht vor dem Schmelzen und ist daher schmiedbar. Der Ausgangspunkt aller Eisensorten ist das Roheisen; die Gewinnung desselben geschieht durch den Hochofenprozess. Die mechanisch aufgearbeiteten Eisenerze werden geröstet (zur Entfernung flüchtiger Produkte) und mit Zuschlägen (Kalk, Thon) zur Bildung einer leichtflüssigen Schlacke versetzt, mit Kohle (Holzkohle oder Koks) schichtenweise in den Hochofen gegeben und unter Einwirkung von Gebläseluft oder heisser Luft niedergeschmolzen. Hierbei wird durch Reduktion durch die Kohle und die in den unteren Schichten des Ofens gebildeten reduzierenden Gase (Kohlenoxyd, Wassersoff, Kohlenwasserstoffe) das Eisen metallisch ausgeschieden und zugleich gekohlt, wobei zu sehen ist, dass das Eisen bestimmte Mengen Kohlenstoff aufnimmt. Die die Eisenerze begleitenden Beimengungen werden verschlackt, d. h. mittels der oben erwähnten Zuschläge in leicht schmelzbare Verbindung übergeführt. Das geschmolzene Eisen wird abgelassen. Das so erhaltene Eisen ist das Roheisen. Es ist

nur zum Guss tauglich und lässt sich weder mit dem Hammer noch mit Walzen bearbeiten, enthält 2—6 % Kohlenstoff (2—3 % Graphit und 1—2,5 % gebundenen Kohlenstoff). Ausserdem Silicium, Mangan, Schwefel, Phosphor, geringe Mengen von Arsen, Calcium, Magnesium, Aluminium, Kalium, Natrium, Titan. Hauptanwendung für Giesserzwecke. Je nach der Farbe und Struktur erscheint das Roheisen als graues oder weisses Roheisen, je nachdem es langsam oder schnell gekühlt wurde. Das graue Roheisen oder Gusseisen enthält neben chemisch gebundenem Kohlenstoff noch Kohlenstoff in Form von Graphitblättchen (Schmelzpunkt 1150). Das weisse Roheisen enthält fast allen Kohlenstoff chemisch gebunden; Schmelzpunkt 1200. Dasselbe dient besonders zur weiteren Herstellung von Schmiedeeisen und Stahl. Eine Zwischensorte zwischen dem grauen und weissen Roheisen ist das sogenannte halbierte Eisen. Bezüglich des Kohlenstoffes im Eisen ist folgendes zu bemerken: Der Kohlenstoff ist im Eisen in verschiedener Form vorhanden, wodurch die verschiedenen Eigenschaften des Eisens bewirkt werden:

1) Als Graphit, welcher sich in hexagonalen Täfelchen innerhalb des Gefüges des Eisens ausscheidet. Beim Lösen des Eisens in Säuren bleibt derselbe zurück; er verdankt seine Entstehung einer Eisenkohlenstoffverbindung (siehe unter 2). Rasche Abkühlung wirkt der Graphitbildung entgegen, langsame Abkühlung befördert sie. Beschleunigte Abkühlung findet daher z. B. statt bei Herstellung von Hartguss. Graphit ist charakteristisch für graues Roheisen, während schmiedbares Roheisen keinen Graphit enthält. 2) Karbidkohlenstoff. Im kohlenstoffhaltigen Eisen erscheint eine Eisenkohlenstoffverbindung, Eisenkarbid, Fe_3C, mit 7,2 % Kohlenstoff und 92,8 % Eisen. Dieselbe scheidet sich beim Lösen von Eisen in ganz verdünnnten Säuren in Form eines grauschwarzen Pulvers ab (unterm Mikroskop silberglänzende Körnchen). Eisenkarbid bildet sich beim Abkühlen, seine Menge hängt von den dabei statthabenden Verhältnissen ab. Fast jedes kohlenstoffartige Eisen enthält einen Teil des Kohlenstoffes als Eisenkarbid. An Schliffen ist das Eisenkarbid sichtbar. Die Bildung desselben findet statt bei 660—708° C. Langsame Abkühlung befördert, rasche Abkühlung verhindert die Entstehung des Karbids. Wird Eisen, welches infolge raschen Abkühlens weniger Eisenkarbid enthält, erwärmt, so tritt schon über 100° C. Karbidbildung ein, die bis 400° C. zunimmt. Hierauf beruht das Anlassen und Härten des Stahls (schnelles Kühlen, Ablöschen und Erwärmen des abgelöschten Metalls. Siehe bei Stahl.) In kochender Salzsäure entweicht der Karbidkohlenstoff als Kohlenwasserstoff (Trennung von Graphit). 3) Temperkohle. Beim langen Glühen von kohlenstoffhaltigem Eisen sondert sich eine Kohlenstoffform vom Eisen, welche man Temperkohle heisst. Auf der Bruchfläche des Eisens erscheint sie in Form feiner, schwarzer Pünktchen und tritt hauptsächlich beim Tempern, d. h. beim Weichmachen des Eisens durch anhaltendes Glühen auf. Beim Lösen des Eisens in Säuren bleibt die Temperkohle mit dem Graphit zurück. 4) Härtungskohle. Diese Form des Kohlenstoffes ist im Eisen gleichmässig in wechselnder Menge gelöst. Alles flüssige Eisen enthält nur diese Form des Kohlenstoffes. Beim Erstarren bildet sich Graphit, später Karbid, beim längeren Glühen Temperkohle. Wird solches Eisen dann zum Schmelzen erhitzt, so löst sich zuerst das Eisenkarbid, dann der Graphit. Beim Lösen des Eisens in verdünnnten Säuren entweicht der Härtungskohlenstoff als Kohlenwasserstoff (Unterschied von Karbidkohlenstoff). Vom Gehalte des Eisens an diesem Kohlenstoff hängt wesentlich der Härtegrad des Eisens und Stahles ab, daher der Name „Härtungskohle“. Beim Abkühlen glühenden Stahls in Wasser bleiben reichliche Mengen Härtungskohle zurück (Stahlhärtung). Beim Wieder-

erwärmen verringert sich diese Menge unter Bildung von Karbid (Anlassen, d. h. Härteverringerung); Karbidkohlenstoff und Härtungskohlenstoff, welche bei der Behandlung mit kochenden Säuren als Kohlenwasserstoff entweichen, heisst man gebundenen Kohlenstoff des Eisens. Graphit und Temperkohle, welche bei der Behandlung des Eisens mit kochenden Säuren zurückbleiben, heisst man freien Kohlenstoff. Beide zusammen geben den Gesamtkohlenstoff des Eisens.

Reines Eisen nimmt beim Schmelzen mit Kohlenstoff höchstens 4,6 % davon auf. Bei Gegenwart von Eisen und Chrom kann mehr Kohlenstoff aufgenommen werden. Mit dem Gehalte an Härtungs- und Karbidkohlenstoff wächst die Härte des Eisens. Der Graphitgehalt vermindert die Festigkeit. Was die übrigen Beimengungen des Eisens betrifft, so gilt im allgemeinen folgendes: Silicium wirkt ähnlich wie Kohlenstoff, Phosphor macht das Eisen dünnflüssiger und härter, aber kaltbrüchig. Schwefel und Kupfer erzeugen Rotbruch. Mangan erhöht die Härte und den Schmelzpunkt (Spiegeleisen, 6—20 % Mangan, Ferromangan 85 % Mangan). Chrom und Wolfram erhöhen die Härte (Chrom- und Wolframstahl). Das graue Roheisen hat eine lichtgraue bis dunkelschwarze Farbe, je nach seinem Gehalte an Graphit, und hat eine schuppige, grob- oder feinkörnige Struktur.

Das graue Roheisen lässt sich bohren, feilen, drehen, nimmt auch Eindrücke des Hammers an. Beim Übergange in den flüssigen Zustand wird es zuerst teigig, dann plötzlich flüssig und erstarrt langsam mit dichter, ebener Fläche, wobei es sich etwas ausdehnt, so dass es beim Guss die Formen scharf ausfüllt. Wird graues Roheisen plötzlich abgekühlt, so erleidet es eine durchgreifende Veränderung und geht in weisses Roheisen über. Graues Roheisen, geschmolzen und in feuchten Sand- oder kalte eiserne Formen gegossen, erhält daher durch schnelle Oberflächenkühlung eine oberflächliche Härtung (sog. Hartguss). Durch Zusatz von Wolfram und Mangan erzielt man eine grosse Härte, Dichtigkeit, Zähigkeit und Feinheit des Korns. Eisenguss kann durch Entkohlung in schmiedbaren Guss übergeführt werden (siehe bei Schmiedeeisen). Das Roheisen, welches immer Phosphor enthält, kann nach verschiedenen Verfahren (siehe bei Stahl) vom Phosphorgehalte befreit werden, wodurch auch die Verarbeitung phosphorhaltiger Erze ermöglicht wird. Bei Herstellung von gusseisernen Gegenständen wird das geschmolzene Eisen direkt aus dem Hochofen genommen oder in Thon- oder Graphittiegeln geschmolzen. Durch Mischen verschiedener Eisensorten, sogenanntes Gattieren, erhält man die gewünschten Eisenarten. Dabei wird das Eisen mit Kohlenstaub oder Schlacke bedeckt. Beim Giessen unterscheidet man Sandguss (Sandform), Massenguss oder Lehmguss (Lehmformen) und Schalenguss (eiserne Schalen). Die Eisengüsse sind hart. Zur Bearbeitung mit Werkzeugen ist eine grössere Weichheit erforderlich. Dies geschieht durch Adouzieren, Tempern und Anlassen. Die mit Lehm überzogenen (Luftabschluss) Gussstücke werden anhaltend geglüht, dann langsam erkalten gelassen. Zur Erreichung einer grossen Festigkeit wird chemisch eingewirkt, d. h. das Eisen wird teilweise entkohlt (schmiedbarer Guss). Das hämmerbare Gusseisen ist biegsam, schmiedbar, schweissbar und dient als Ersatz für Schmiedeeisen und kann durch Härtung stahlartige Beschaffenheit und Politurfähigkeit erhalten. Dieser hämmerbare und schmiedbare Eisenguss findet an Stelle von Messing, Bronze zur Herstellung von Kandelabern, Gittern u. dgl. Anwendung. Gusseisen in Wasser gelegt, wird porös und durch Rostbildung sehr stark angegriffen. Gusseisen ist stark dem Rosten unterworfen. Der Rost besteht aus Eisenoxydhydrat. Die Rostbildung ist bedingt durch gleichzeitige Einwirkung von Luft (Sauerstoff) und Wasser, und zwar muss dabei letzteres in flüssiger Form auf das Eisen einwirken. Das Eisen wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht

angegriffen in einer Atmosphäre, welche Luft allein oder Wasserdampf allein enthält. Demnach rostet Eisen weder in trockener Luft noch in luftfreiem Wasser. Neben dem Wasser- und dem Sauerstoff beteiligt sich am Rostprozess auch noch die Kohlensäure, indem gleichzeitig mit dem Eisenhydroxyd auch Eisenoxydulkarbonat gebildet wird, welches dann unter Aufnahme von Sauerstoff bei gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure in Eisenoxyd übergeht. Der Rost bildet sich erst dann in feuchter Luft, wenn der Wasserdampf der Luft auf den betreffenden Gegenständen sich kondensiert. Da alle unsere Wässer Sauerstoff enthalten, so wirken sie rostbildend und zwar an der Oberfläche mehr als in den Tiefen, da an ersterer noch die Berührung des Luftsauerstoffes hinzukommt. Um Gegenstände vor Rost zu schützen, hat man daher vor allem auf die Trocknung der Luft bedacht zu sein. Leere Dampfkessel werden vor dem Anrosten bewahrt, wenn man in dieselben Schalen mit Chlorcalcium stellt und dieselben verschliesst. Eisengegenstände, Instrumente z. B. und dergleichen bewahrt man am besten in einer Kiste neben Chlorcalcium auf. Der Luftgehalt des Wassers kann auch im Betriebe stehenden Dampfkesseln, besonders an den Einmündungsstellen des Speisewassers bedeutende Anrostungen verursachen. Es ist das leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass 1 l Wasser bei 10° C. 38 ccm Sauerstoff gelöst enthält. Da kaltes Wasser mehr Sauerstoff enthält als warmes, so wirkt ersteres stärker rostbildend. Entstandener Rost bildet keinen zusammenhängenden dichten Überzug auf dem Eisen, sondern eine poröse Masse. Poröse Körper verdichten in ihren Poren Gase und Wasser, weshalb hier die Rostbildung immer weiter fortschreitet und die unterliegenden Schichten oxydiert werden, weshalb der volkstümliche Ausdruck „der Rost erzeugt Rost“ oder „Rost frisst“, wenn auch nicht buchstäblich zu nehmen, so doch richtig ist. Ganz anders ist es z. B. bei der Oxydation von Zink, wobei das entstandene Oxyd einen dichten, festen Überzug auf dem Metall bildet, und dadurch das Zink vor weiterem Angriffe geschützt wird. Erzeugt man z. B. auf Eisen Eisenoxyd künstlich in dichter, zusammenhängender Schicht, wie das beim Brünieren des Eisens geschieht, so wirkt dasselbe der Rostbildung entgegen. Zum Schutze gegen Rost wird das Eisen mit Teer oder anderen Überzügen, z. B. Eisenoxyd, sogenannte Eisenmennige, mit Leinöl u. dgl. angestrichen, es wird mit Email- oder Cementüberzügen versehen oder mit anderen Metallen (Zink, Zinn), besonders auf galvanischem Wege, überzogen. Gusseisen, dessen Poren durch Einlegen in geschmolzenes Ceresin geschlossen, hierauf mit Guttaperchalack versehen und mit Graphit leitend gemacht ist, kann direkt im sauren Kupferbad galvanisch verkupfert werden.*) Die bei der Roheisengewin-

*) Als wirksamstes Rostschutzmittel gilt nach neueren Versuchen der Ölfarbenanstrich. Der Farbkörper selbst ist auf die Haltbarkeit des Bindemittels ohne Einfluss; doch sollen die Farben solche sein, welche viel Öl binden, dass möglichst viel elastische Schicht auf das Eisen kommt. Die im Handel vorkommenden Farben, wie Rubinfarbe, Diamantfarbe, Panzerschuppenfarbe sind daher nicht besser als irgend ein anderer Ölfarbenanstrich. Gusseiserne Gas- oder Wasserleitungsröhren bedecken sich mit einer schützenden Schichte von kohlensaurem und kieselsaurem Eisen, bedürfen daher keines Anstriches. Dauernd vor dem Angriff kann man Eisen durch Einbetten in Asphalt schützen. Überall, wo Gebilde aus verschiedenen Metallen, seien es Legierungen, oder Metalle mit mechanisch oder galvanostegisch hergestellten Metallüberzügen, dem Einflusse atmosphärischer Niederschläge ausgesetzt sind, ist die Disposition zur Entstehung kurz geschlossener galvanischer Ketten gegeben. In denselben fungiert das eine Metall als Ableitungs-, das andere als Lösungselektrode. Das letztere ist daher der Zerstörung preisgegeben, während das erstere geschützt ist. Ein verzinkter Eisendraht wird daher an den Stellen, wo die Zinkschichte verletzt ist, nicht so stark rosten, als wenn es isoliert wäre. Das Eisen und Zinn stehen sich in der elektr. Spannungsweise einander sehr nahe. Verzinnte Eisengegenstände sind dem Rosten sehr unterworfen. Es wirken hier die atmosphärischen Niederschläge als Elektrolyte auf die Kombination Eisen,

nung abfallende Hochofenschlacke besteht der Hauptsache nach aus Doppelsilikaten des Calciums und Aluminiums und enthält alle nicht in das Eisen übergegangenen Stoffe der ursprünglichen Beschickung. Die Hochofenschlacke, welche in grossen Mengen ein lästiges Abfallprodukt gewesen ist, findet jetzt verschiedenartige Verwendung, so als Ersatz für Sand, als Zusatz zum Mörtel und Cement, indem sie meistens infolge des Gehaltes an Doppelhydrosilikaten des Calciums und Aluminiums hydraulische Eigenschaften besitzt (z. B. 1 Teil gelöschter Kalk und 10 Teile Schlackensand). Die Schlacke dient ferner zur Herstellung von Schlackensteinen, Schlackenziegeln, Schlackenwolle (schlechter Wärmeleiter) in Verbindung mit gelöschtem Kalk, auch mit Wasserglas zur Herstellung künstlicher Steine.

Schmiedbares Eisen. Wenn man dem Roheisen Kohlenstoff entzieht und gleichzeitig die vorhandenen verunreinigenden Bestandteile, als Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel entfernt, so erhält man schmiedbares Eisen, welches je nach dem Kohlenstoffgehalte in Schweisseisen und Schweissstahl, Flusseisen und Flussstahl unterschieden wird. Die Herstellung des schmiedbaren Eisens geschieht direkt aus dem Roheisen. Das schmiedbare Eisen zeigt je nach seinem Gehalte an Kohlenstoff einen sehnigen Bruch (gewöhnliches Schmiedeeisen) oder einen mehr oder weniger feinkörnigen Bruch (Stahl). Eine sehr wichtige Eigenschaft des kohlenstoffarmen Schmiedeeisens, welche jedoch nicht allen Qualitäten zukommt, ist die Schweissbarkeit, welche gestattet, dass 2 Stücke desselben mit metallischer Oberfläche in der sogenannten Schweisshitze unter Druck zu einem Ganzen vereinigt werden können. Die zur Darstellung des schmiedbaren Eisens aus flüssigem Roheisen dienenden Entkohlungsprozesse bezeichnet man als Frischprozesse. Je nachdem das Produkt des Frischprozesses im teigigen, also festen, oder im flüssigen Zustande gewonnen wird, nennt man es Schweisseisen oder Flusseisen. Die gegenwärtige Eisentechnik bedient sich hauptsächlich dreier Frischprozesse. Der Puddelprozess, wobei während des Schmelzens des Roheisens in Flammenöfen Brennmaterial und Metall vollständig getrennt sind, neben etwas Eisen auch Mangan und Silicium oxydiert werden, wodurch sich eine Schlacke von kieselsaurem Eisen über dem Ganzen bildet, welche die weitere Verbrennung des Eisens durch die oxydierende Flamme schützt. Beim nun folgenden Durchrühren des Eisens wird die schützende Schlackendecke beseitigt, das Eisen weiter oxydiert zu Eisenoxyduloxyd, welches dann den Kohlenstoff des Eisens oxydiert. Nebenbei wird durch die basische Schlacke des Ofens ca. $^4/_5$ des Phosphorgehaltes des Roheisens in die Schlacke gebracht

Zinn derart ein, dass das Eisen zur Lösungselektrode wird. Es bilden sich Eisensalze und Rost. Verzinkung (galvanisiertes Eisen) schützt das Eisen vor Rost. Der Ausdruck galvanisiertes Eisen rührt davon her, weil ein elektrochemischer Schutz vorhanden ist. Die bei galvanisiertem Eisen von Zink befreiten schadhaften Stellen rosten auch weniger als dies bei Eisen allein der Fall wäre. Verzinnung schützt dagegen das Eisen nur solange als der Überzug ganz fehlerlos ist. An schadhaften Stellen tritt ein stärkeres Rosten des Eisens ein, als bei blankem Eisen. In diesem Falle ist das Eisen durch den Kontakt mit dem Zinn zur Lösungselektrode geworden.

und aus dem Eisen entfernt. Die aus dem Puddelofen ausgebrachten Eisenballen, sogenannte Luppen, werden unter dem Dampfhammer ausgeschmiedet, wobei ein grosser Teil der aus dem Ofen mitgenommenen Schlacke ausgepresst wird, alsdann im Walzwerk meist zu flachen Stäben ausgewalzt. Alsdann wird das Puddeleisen in Schweissöfen zur Weissglut erhitzt, um Schlacke ausfliessen zu lassen, wobei eine weitere teilweise Bildung von Eisenoxyden stattfindet, die mit dem Sande zusammenschmelzen. Das Rohprodukt ist das Schweisseisen, welches nach dem Bearbeiten unter dem Hammer und Walzen zu den verschiedensten Gegenständen des täglichen Lebens verarbeitet wird, so zu Stäben, Blech, Drähten, Schienen, Nägeln u. s. w. Gewöhnliches Eisenblech heisst Schwarzblech. Das Eisenblech wird zum Schutze gegen das Rosten besonders verzinnt, sogenanntes Weissblech oder galvanisiertes Eisen, auch verzinkt, seltener verbleit, verkupfert, öfters auch vernickelt. Das Schweisseisen enthält bis 0,1 % Kohlenstoff und ist nicht härtbar, d. h. es lässt sich nach dem Erhitzen auf Rotglut und dann erfolgendes Abkühlen ebensogut mit der Feile bearbeiten wie vorher. Bei höherem Kohlenstoffgehalte dagegen zeigt das Schweisseisen Härtbarkeit. Man unterscheidet danach nicht härtbares Schweisseisen (Schmiedeeisen, Stabeisen) und härtbares Eisen, zu welchem das sogenannte Feinkorneisen und der Stahl gehören, welch letzterer bis 2,3 % Kohlenstoff enthalten kann. Bei diesem Kohlenstoffgehalte hat die Schmiedbarkeit ein Ende. Gutes Schmiedeeisen hat im ursprünglichen Zustande auf dem Bruche ein krystallinisches, zackiges Gefüge. Durch das Bearbeiten (Schmieden, Walzen, Strecken, Ziehen) entsteht eine sehnige Textur. Schmiedbares Eisen mit homogener körniger Struktur heisst homogenes Eisen. Zu den fehlerhaften Sorten des Schmiedeeisens gehören das faulbrüchige (hoher Siliciumgehalt), rotbrüchige (hoher Schwefelgehalt) und kaltbrüchige (hoher Phosphorgehalt) Eisen. Beim Schweissen müssen sich die Eisenteile unmittelbar berühren, dürfen daher kein Oxyd enthalten. Die Oberflächen der zu schweissenden Gegenstände werden mit Sand, Wasserglas, Borax u. dgl. bestreut, wodurch auf der Oberfläche eine leicht flüssige Eisenoxydulschlacke entsteht, welche als schützende Decke die Luft und damit die Oxydation abhält. In weissglühendem Zustande verbrennt das Stabeisen unter Funkensprühen. Das Stabeisen rostet leichter als Gusseisen oder Stahl. Schutz gegen das Rosten bietet teilweise eine polierte Oberfläche. Specifisches Gewicht 7,352—7,915. Schmelzpunkt 1600—2000° C. Gutes Schmiedeeisen erkennt man durch Druck — Zug — und Bearbeitungsproben, ferner durch die Ätzprobe, indem beim Anätzen desselben mit einer Mischung aus 1 Teil Salzsäure und 1 Teil Wasser nach einer Stunde schlechtes Stabeisen schwarz und porös erscheint, während gutes Stabeisen, obwohl angegriffen, doch noch die Eisenfarbe erscheinen lässt. Unter Flussstahl und Flusseisen versteht man im Gegensatz zum Schweisseisen die im flüssigen

Zustande hergestellten schlackenfreien Produkte, welche, wie die Arten des Schweisseisens, nach der Härtbarkeit unterschieden werden. Die Verfahren zur Herstellung von Flussstahl und Flusseisen, deren sich die heutige Technik bedient, sind folgende: Das Bessemer Verfahren. Der Bessemerprozess ist ein Frischprozess. Derselbe besteht in dem Durchblasen von Luft durch flüssiges Roheisen bis zur Entkohlung in Stahl und in dem Ausgiessen des Stahls in Formen. Der Bessemerprozess wird in einem an Zapfen aufgehängten kippbaren Gefässe von birnförmiger Gestalt aus Eisenblech, sogenannter Konverter, ausgeführt. Der Konverter ist mit feuerfestem kieseligen Futter versehen. Im Boden des Apparates befindet sich eine Reihe von Düsen, durch welche die atmosphärische Luft in das in der Birne stehende flüssige Roheisen eingeblasen wird. Die Entkohlung des Roheisens im Konverter kann nur bis zur Stahlbildung fortgesetzt werden, oder es wird das Produkt überblasen und dann unter Zusatz von Spiegeleisen oder Ferromangan einer Rückkohlung unterworfen. Das Ende der Kohlung wird durch Beobachten der entweichenden Flammen mit dem Spektroskop erkannt. Das nach diesem Verfahren bearbeitete Roheisen muss möglichst phosphorfrei sein, da bei diesem Prozess der Phosphor aus dem Eisen nicht entfernt wird. Nach dem Verfahren von Thomas und Golchrist gelingt es, den Phosphor durch eine möglichst basische Schlacke zu entfernen, indem der Konverter mit basischen Körpern ausgekleidet wird. Es wird hierbei die bei der Oxydation des Phosphors gebildete Phosphorsäure an Kalk gebunden und so aus dem Eisen entfernt. Als Abfall erhält man die sogenannte Thomasschlacke, welche ein Tetracalciumphosphat, $Ca_4P_2O_9$, enthält, und welche als Schlackenmehl oder Phosphatmehl als Dünger eine sehr ausgedehnte und wirksame Anwendung findet. Nach dem Siemens-Martin'schen Verfahren wird Roh- und Stabeisen zusammengeschmolzen. Der Stahl steht in Bezug auf seinen Kohlenstoffgehalt zwischen dem Roheisen und dem Schmiedeeisen. Es ist daher leicht verständlich, dass derselbe entweder durch Entkohlung des Roheisens, wie das Schweisseisen, oder durch höhere Kohlung des Schmiedeeisens dargestellt werden kann. Auf letztere Art wird der sogenannte Cementstahl hergestellt, indem man Stabeisen in flachen Stäben mit Holzkohlenpulver, dem man häufig auch stickstoffhaltige tierische Kohle beimengt, in wohlverschliessbare, aus feuerfestem Thon angefertigte, kastenförmige Gefässe schichtet und mehrere Tage der Rotglühhitze aussetzt. Hierbei nimmt das Eisen von aussen nach innen zu langsam Kohlenstoff auf. Durch die geringe Menge Luft wird vorerst Kohlenoxyd gebildet, welches vom Eisen absorbiert wird. Das Eisen entzieht demselben die Hälfte seines Kohlenstoffes und giebt Kohlendioxyd ab, welches sich durch Aufahme von Kohlenstoff wieder in Kohlenoxyd verwandelt. Einen gewissen Einfluss auf die Stahlbildung üben hierbei die aus der stickstoffhaltigen Kohle sich bildenden

Cyanverbindungen aus. Die nach den genannten Methoden erhaltenen Stahlsorten haben eine ungleichartige Beschaffenheit und müssen erst in eine homogene Masse umgewandelt werden. Dies geschieht entweder durch Umschmelzen (Gussstahl) oder durch Aushämmern in Stangen, Zerschlagen und wiederholtes Schweissen und Hämmern (Gerbstahl). Der Stahl findet hauptsächlich Verwendung zur Herstellung von Instrumenten und Werkzeugen, für Achsen, Radreifen, Kanonen und sonstigen Massenguss. Der Stahl hat mit dem Roheisen die Schmelzbarkeit, mit dem schmiedbaren Eisen die Schmiedbarkeit gemein. Der Stahl besitzt eine grauweisse Farbe, ein feinkörniges gleichartiges Gefüge, ist sehr politurfähig, weniger zähe, aber härter und spröder als das Stabeisen. In der Kälte unhämmerbar, ist er in der Rotglut schmiedbar, in der Weissglut schweissbar, schmilzt bei 1700—1900° C. Wird Stahl zum Glühen erhitzt und hierauf durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt (abgelöscht), so wird er sehr hart und spröde, welche Eigenschaften demselben durch schwaches Erhitzen (220 bis 315° C., je nach der gewünschten Härte) und langsames Erkaltenlassen wieder genommen werden können. (S. auch verschiedene Kohlenstoffarten des Eisens, S. 452.) Dieses Verfahren des Anlassens des Stahls wird vorgenommen, um ihn weniger hart und elastischer und für gewisse Anwendungen geeignet zu machen. Den hierbei stattfindenden Temperaturen entsprechen gewisse Anlauffarben (Oxydationsfarben), welche zur richtigen Beurteilung der grösseren oder geringeren Härte benützt werden. Als Ablöschflüssigkeit hierbei benützt man Wasser, auch Salzlösungen. Je kälter das Wasser, desto härter wird der Stahl. Die Zugabe von Salzen erhöht die Wärmeleitung, während man durch Anwendung von Ölen und Fetten infolge geringerer Wärmeleitung letzterer die Wirkung mildern kann. Eisenpulver und Eisenfeile wird dargestellt durch Feilen und Stossen von Stahl oder Stabeisen. Das Eisenpulver ist grau und verglimmt beim Glühen zu Eisenoxyd. Das Eisenpulver enthält Kohlenstoff, Schwefel, Arsen, Phosphor, Silicium, Sand, oft auch Mangan, Kupfer, Calcium, Chrom, Molybdän, Titan. Beim Lösen desselben in Säuren entwickeln sich übelriechende Gase, nämlich Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Siliciumwasserstoff. Eisenpulver und Eisenfeile werden zur Herstellung von verschiedenen Präparaten benützt. Ausserdem dienen sie zur Herstellung von Kitt, sogenanntem Rostkitt (mit Wasserglas, Thon, Schwefel u. s. w.), Schweiss- und Lötpulvern u. dgl.

Eisenlegierungen: **Eisennickellegierungen** mit 5—20 % Nickel.

Ferroaluminium mit 10—15—20 % Aluminium.

Ferromangan mit 25 - 85 % Mangan, Reduktionsmittel für sauerstoffhaltiges Flusseisen (Bessemer- oder Martineisen).

Gusseisen (2,5—6 % Kohlenstoff) Schwindmass 1/96.

Gussstahl, spec. Gew. 7,71, Zugfestigkeit 55; Schwindmass 1/72.

Schmiedeeisen, spec. Gew. 7,82, Zugfestigkeit 35, Kohlenstoff 0,1—0,5—1,5, Schmelzpunkt 1400—1900° C.

Siliciumeisen, Eisen mit bis zu 13 % Silicium zur Herstellung von blasenfreiem Guss.

Technisch verwertetes Eisen.

<table>
<tr>
<td colspan="3">I. Roheisen.
Nicht schmiedbar, spröde, beim Erhitzen plötzlich schmelzend. Gehalt an Kohlenstoff (Silicium, Phosphor u. s. w.) mindestens 2,3 %.</td>
<td colspan="4">II. Schmiedbares Eisen.
Schmiedbar und in gewöhnlicher Temperatur weniger spröde als Roheisen. Beim Erhitzen allmählich bis zum Schmelzen erweichend. Gehalt an Kohlenstoff weniger als 2,3 %.</td>
</tr>
<tr>
<td rowspan="2">1. Graues Roheisen.
Ein Teil des Kohlenstoffes wird beim Erkalten graphitisch ausgeschieden. Farbe und Bruchfläche grau. In der Giesserei zu Gusswaren verarbeitet heisst das graue Roheisen - Gusseisen</td>
<td rowspan="2">2. Weisses Roheisen.
Der Kohlenstoff bleibt gebunden. Farbe der Bruchfläche weiss. Härte spröder als graues Roheisen.</td>
<td rowspan="2">3. Eisenmangane.
Kohlenstoffhaltige Eisenmanganlegierungen mit reichem Mangangehalte. Der Kohlenstoff bleibt gebunden. Farbe der Bruchfläche weiss oder gelblich.</td>
<td colspan="2">1. Schweisseisen.
In nicht flüssigem teigartigem Zustande erfolgend, schlackenhaltig.</td>
<td colspan="2">2. Flusseisen.
In flüssigem Zustande erfolgend.</td>
</tr>
<tr>
<td>a) Schweissstahl.
Kohlenstoffreicher (0,5 und darunter), fest, härtbar.</td>
<td>b) Schweisseisen.
Kohlenstoffärmer (weniger als 5 %), weniger fest, aber zäher und geschmeidiger als Schweissstahl, nicht deutlich härtbar.</td>
<td>a) Flussstahl.
Kohlenstoffreicher (0,5 % und darüber), fest, härtbar.</td>
<td>b) Flusseisen.
(Flusschmiedeeisen.)
Kohlenstoffärmer, weniger als 0,5 %, weniger fest, aber zäher und geschmeidiger als Flussstahl; nicht deutlich härtbar.</td>
</tr>
</table>

Spencemetall, Schwefeleisen, Schwefelblei, Schwefel und Schwefelzink zum Abformen. Spec. Gew. 3,4—3,7. Schmelzpunkt 170° C.
Wolframstahl, Tiegelstahl mit 5—12 % Wolfram.

Das Eisen bildet in seiner zweiwertigen Form die Oxydul- oder Ferroverbindungen, in seiner dreiwertigen Form die Oxyd- oder Ferriverbindungen. Erstere gehen durch Oxydation leicht (schon an der Luft) in letztere über.

Ferrooxyd,

Eisenoxydul, FeO,

erhält man durch Reduktion von Eisenoxyd durch Kohlenoxyd in Form eines schwarzen Pulvers, welches sich beim Erwärmen leicht oxydiert. Das Hydrat des Ferrooxyds, das Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$, erhält man beim Fällen von Ferrosalzen, z. B. Eisenvitriol, mit Alkalien in Form eines grünlich weissen voluminösen Niederschlages, der an der Luft durch Sauerstoffaufnahme schmutzig grün und zuletzt rotbraun wird. Die gleiche Fällung erzeugt Ammoniak, doch ist hierbei die Fällung unvollständig. Bei Gegenwart von viel Chlorammonium findet eine Fällung nicht statt. Das Ferrohydroxyd ist in Wasser fast unlöslich und geht beim Erwärmen in schwarzes **Eisenoxyduloxyd**, Fe_3O_4 (Aethiops Martialis) über. Eisenoxyduloxyd bildet sich auch beim Fällen gemischter Lösungen aus Ferro- und Ferrisalzen, desgleichen beim Glühen von Eisen an der Luft (Eisenhammerschlag). Ebenso bildet sich Eisenoxyduloxyd beim Überleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen. In der Natur findet es sich besonders in Schweden, Norwegen und im Ural als Magneteisenstein in Form von Oktaëdern, welche natürliche Magnete bilden.

Ferrochlorid,

Eisenchlorür, Ferrum chloratum, $FeCl_2 + 4H_2O$.

Dieses Salz entsteht beim Lösen von Eisen in Salzsäure und bildet beim Abdampfen der Lösung grüne monokline Prismen, welche an der Luft zerfliessen und sich oxydieren. Das Eisenchlorür ist ein sehr leicht zersetzliches Salz, und werden seine Lösungen durch metallisches Eisen vor Oxydation geschützt. Mit Alkalichloriden bildet das Ferrochlorid krystallisierende Doppelsalze.

Ferrojodid,

Ferrum jodatum, Eisenjodür, $FeJ_2 + 4H_2O$,

bildet sich, wenn in eine Mischung von Jod und Wasser langsam Eisenfeile bis zur Entfärbung der Flüssigkeit eingetragen wird. Die grünliche Lösung von Eisenjodür zersetzt sich beim Abdampfen teilweise. Dies wird verhindert, wenn das Abdampfen in eisernen Gefässen geschieht; Eisenjodürlösungen werden durch metallisches Eisen vor Oxydation geschützt. Es findet in der Medizin Verwendung.

Ferrosulfat,

Eisensulfat, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7 H_2O$.

Das Ferrosulfat wird im grossen erhalten, indem man geröstete Schwefelkiese (FeS_2) an der Luft verwittern lässt, wodurch durch Oxydation Ferrosulfat entsteht, welches durch Auslaugen der Masse und Abdampfen in Form grosser, grüner, monokliner Prismen gewonnen wird, $FeS_2 + O_2 = FeS + SO_2$; $FeS + 2 O_2 = FeSO_4$. Auch findet sich das Ferrosulfat gelöst in den Grubenwässern, in welchen der enthaltene Kupfervitriol durch Eisen zersetzt wurde. Viel Eisenvitriol fällt auch ab bei der Silberscheidung, wobei Silbersulfat durch Eisen zersetzt wird, wobei metallisches Silber ausgeschieden und in der Lösung Eisenvitriol gebildet wird. Der rohe Eisenvitriol enthält meist noch mehr oder weniger Kupfer-, Zink-, Mangan- und Magnesiumsulfat. Reines Eisensulfat stellt man her durch Auflösen von Eisen in reiner Schwefelsäure (30 Eisen, 50 Schwefelsäure, 200 Wasser), Filtrieren, Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure und Krystallisieren. Der Eisenvitriol löst sich in 1,2 kalten und 0,5 heissen Wassers und ist unlöslich in Alkohol. Letzterer fällt aus der wässerigen Lösung Ferrosulfat in Form eines weissen Krystallmehles. Die Krystalle färben sich an der Luft bräunlich infolge von Oxydation. Die wässerige Lösung oxydiert sich gleichfalls sehr leicht an der Luft unter Abscheidung von gelbem basischen Ferrisulfat. An der Luft verliert das Salz Krystallwasser (verwittert), bei 100° C. entweichen 6 Moleküle Krystallwasser, wobei sich das Salz in ein weisses Pulver verwandelt (entwässerter Eisenvitriol, Ferrum sulfuricum siccum). Beim Erhitzen auf 300° C. entweicht das letzte Molekül Wasser (Konstitutionswasser). Beim weiteren Erhitzen entweicht schweflige Säure, zuletzt Schwefelsäure, und es hinterbleibt reines Eisenoxyd (Colcothar, caput mortuum). Der Eisenvitriol enthält 45,3 % Wasser. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bildet das Ferrosulfat Doppelsalze, welche mit 6 Molekülen Krystallwasser krystallisieren, z. B. $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6 H_2O$, und beständiger sind als das reine Ferrosulfat. Der Eisenvitriol hat eine ausgedehnte Anwendung, besonders in der Färberei, Tintenfabrikation (Gallustinte), zur Desinfektion von Aborten (1 Kilo Eisenvitriol genügt zur Desinfektion von 2 cbm Fäkalmasse). Die Wirkung beruht darauf, dass der Eisenvitriol Schwefelwasserstoff und Ammoniak bindet und an und für sich die Entwicklung von Mikroorganismen hemmt.

Ferrokarbonat,

kohlensaures Eisenoxydul, Eisenkarbonat, $FeCO_3$.

Das Ferrokarbonat findet sich in der Natur als Spateisenstein und entsteht als grünlich weisser Niederschlag beim Fällen eines Ferrosalzes, z. B. Eisenvitriol mit Natriumkarbonat oder Bikarbonat, $FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3 + Na_2SO_4$.

Das Ferrokarbonat absorbiert mit Begierde den Sauerstoff der Luft und geht unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure in Eisenhydroxyd über. $2FeCO_3 + O + 3H_2O = 2CO_2 + Fe(OH)_6$. Frisch gefällt, mit heissem Wasser gewaschen, zur Konservierung mit Zuckerpulver versetzt und, zur Trockene eingedampft, bildet es das zuckerhaltige Eisenkarbonat mit 10 % Eisen, Ferrum carbonicum saccharatum, welches in der Medizin Anwendung findet.

Ferrophosphat,

phosphorsaures Eisenoxydul, $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$,

findet sich in der Natur als Vivianit und entsteht beim Fällen von Ferrosalzen mit Natriumphosphat in Form eines zuerst weissen und dann bläulich werdenden Niederschlages.

Ferrosulfid,

Eisensulfür, Schwefeleisen, FeS,

erhält man, indem man Eisenfeile und Schwefel in abwechselnden Schichten in einen Tiegel eindrückt, diesen verschliesst und stark erhitzt. Die geschmolzene Masse, ausgegossen, bildet eine dunkelgraue, metallglänzende Masse, welche hauptsächlich dient zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff, $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$. Beim Befeuchten von Eisenfeile und Schwefelblumen mit Wasser findet die Bildung von Schwefeleisen schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Schwefeleisen bildet sich auch beim Fällen von Ferrosalzen mit Schwefelammonium in Form eines schwarzen Niederschlages, welcher sich an der Luft langsam oxydiert.

Ferrioxyd,

Eisenoxyd, Fe_2O_3.

Das Eisenoxyd findet sich in der Natur krystallisiert als Eisenglanz und in dichten Massen als Roteisenstein, Hämatit, Blutstein, und wird bei der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure als sogenanntes Colcothar, Caput mortuum oder englisch Rot als Nebenprodukt gewonnen. Dieses Eisenoxyd wird besonders zum Polieren von Glas und als beständige Anstrichfarbe (sogenannte Eisenmennige), besonders für Eisenanstriche u. dgl. verwendet. Künstlich erhält man es durch Glühen von Ferrihydroxyd und zwar in, je nach den dabei herrschenden Temperaturgraden verschiedenen Farbennuancen von rot bis dunkelviolettrot.

Eisenhydroxyd.

Das Eisenoxyd bildet mit Wasser verschiedene Hydrate. Beim Fällen von Ferrisalzen mit Ammoniak erhält man einen braunen, voluminösen Niederschlag von Eisenhydroxyd, welcher beim Trocknen bei einer 32° C. nicht übersteigenden Temperatur der Formel $Fe_2(OH)_6$ entspricht. Beim Kochen mit

Wasser wird der Niederschlag dichter und bildet das Hydrat $Fe_2O(OH)_4$. Ähnliche Hydrate bilden die in der Natur vorkommenden Eisenerze, wie der Gelbeisenstein, Brauneisenstein u. s. w. Das Eisenoxydhydrat ist in verdünnten Säuren löslich unter Bildung von Ferrisalzen. Schwächere organische Säuren lösen es nur im frisch gefällten Zustande. Frisch gefälltes Eisenhydroxyd löst sich in Zuckerlösungen bei Gegenwart geringer Mengen Ätzalkalien zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Eine solche Lösung, eingedampft, bildet den löslichen Eisenzucker (Ferrisaccharat mit ca. 30 % Eisen, der Pharmacopoeen).

Ferrichlorid,

Eisenchlorid, Ferrum sesqui- oder perchloratum, Fe_2Cl_6.

Beim Erhitzen von Eisen in einem Strom von Chlorgas erhält man das Eisenchlorid sublimiert, in braun-grünen, metallglänzenden Schuppen. In Lösung erhält man es, wenn man die beim Lösen von Eisen in Salzsäure erhaltene Eisenchlorürlösung mit Salpetersäure oder Chlor oxydiert. Beim Eindampfen erhält man eine gelbe krystallinische Masse, $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$, mit 60 % Fe_2Cl_6 In Alkohol und Äther ist das Eisenchlorid löslich, sofern es frei von Ferrioxychlorid ist. Eine Lösung von 1,28 spec. Gew. enthält 10 % Eisen oder 29 % Fe_2Cl_6 = 48,2 % $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$. Am Lichte, ferner auch durch Eisen, Zink, sowie Zinnchlorür wird das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reduziert. In höherer Temperatur dissociiert die Verbindung Fe_2Cl_6 in $2FeCl_3$. Das Eisenchlorid hat eine vielfache Verwendung zur Herstellung anderer Eisensalze, auch als Ätzmittel für Metalle, besonders für Kupfer. Giebt man zu einer Eisenchloridlösung Ammoniak, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag von Eisenhydroxyd anfangs wieder auf unter Bildung von basischen Eisenchloriden, wobei die Flüssigkeit eine dunkelrote Farbe annimmt (Ferrioxychlorid). Letzteres bildet sich auch, wenn man Eisenhydroxyd mit einer geringen Menge Salzsäure versetzt. Es entstehen hierbei verschiedene Eisenoxychloride, z. B. $Fe_2Cl_6 + 8Fe_2(OH)_6$. In dieser Lösung lässt sich das Chlor mit Silbernitrat nicht mehr direkt nachweisen. Die Lösung wird schon durch Licht, durch verdünnte Säuren, konzentrierte Salzlösungen unter Abscheidung von Ferrihydroxyd koaguliert.

Ferrinitrat, $Fe_2(NO_3)_6$.

Das salpetersaure Eisenoxyd ist nur in Lösung bekannt, entsteht beim Auflösen des Eisens in Salpetersäure und wird unter dem Namen salpetersaure Eisenlösung vielfach in der Färberei angewandt. Meist enthalten diese Lösungen aber Ferrisulfat neben geringen Mengen Salpetersäure.

Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$,

entsteht beim Oxydieren von Eisenvitriol mit Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure, welche Lösung beim Ab-

dampfen eine weisse Masse giebt, die sich langsam in Wasser mit rotbrauner Farbe löst. Das Ferrisulfat bildet mit Alkalisulfaten Alaune, so der Eisenammoniakalaun, $Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$.

Ferriphosphat, $Fe_2(PO_4)_2$,

entsteht beim Fällen von Ferrisalzen mit Natriumphosphat als gelber Niederschlag, findet Anwendung in der Medizin zur Herstellung sogenannter Eisenschokolade u. s. w.

Ferrisulfid,

zweifach Schwefeleisen, FeS_2,

kommt in der Natur als Schwefelkies, Pyrit, in grossen Mengen vor und dient zur Herstellung von Schwefelsäure und Eisenvitriol.

Eisensäure.

Beim Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter oder beim Einleiten von Chlor in Kalilauge, welche suspendiertes Ferrihydroxyd enthält, erhält man das Kaliumsalz der Eisensäure, FeO_4K_2, welches aus der alkalischen Lösung in dunkelroten Prismen krystallisiert. Die Lösung zersetzt sich bald unter Ausscheidung von Ferrihydroxyd und Sauerstoff.

Kaliumferrocyanid,

Kalium ferrocyanatum, gelbes Blutlaugensalz.

Ferrocyankalium, $FeCy_6Ka_4 + 3H_2O$.

Bildet sich beim Kochen von Eisen oder Eisenvitriollösung mit Cyankaliumlösung. $2KCN + Fe + 2H_2O = Fe(CN)_2 + 2KaOH + H_2$; $Fe(CN)_2 + 4KCN = Fe(CN)_6Ka_4$.

Bei der Herstellung im grossen wird es direkt durch Erhitzen von stickstoffhaltigen organischen Körpern mit Pottasche und Eisen erhalten. Es bildet citronengelbe, luftbeständige, monokline Tafeln, leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich; wenig giftig! Beim Glühen zerfällt es in Cyankalium, Eisen, Kohle und Stickstoff (s. bei Cyankalium), dient daher zur Herstellung von Cyankalium (s. d.), durch konzentrierte Salzsäure wird aus der Lösung die Ferrocyanwasserstoffsäure, $Fe(CN)_6H_4$, in Gestalt weisser Blättchen abgeschieden. Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Blausäure und Kaliumferro-Ferrocyanid (s. Blausäure). Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht statt Blausäure Kohlenoxydgas. Mit Eisenoxydulsalzen liefert es zuerst weisses, dann hellblau werdendes $Ka_2Fe(FeCN_6)$, Kaliumferro-Ferrocyanid. Mit Eisenoxydsalzen blaues $(FeCy_6)_3Fe_4$, Berlinerblau. Mit Kupfersalzen rotes Ferrocyankupfer (Hatchett's Braun) $= Cu_2FeCy_6$, sehr empfindliche Reaktion auf Kupfer. (Reagens auf Eisen und Kupfer und umgekehrt.) Auch mit den meisten anderen Metallsalzen entstehen die entsprechenden Ferrocyanide. Anwendung in der Technik, der Färberei, zur Herstellung von

Cyankalium, Berlinerblau, Blausäure, in der analytischen Chemie u. s. w., in der Sprengtechnik, zur Herstellung von weissem Schiesspulver, zum Härten des Stahls u. s. w.

Ferrocyanide des Eisens

(Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure), $FeCy_6K_4$.

Eisenvitriollösung erzeugt in Lösungen des Ferrocyankaliums einen weissen, ($FeCy_6FeKa_2$, Kaliumferro-Ferrocyanid) an der Luft schnell durch Oxydation blau werdenden Niederschlag (blau $FeCy_6KFe$ = Kaliumferri-Ferrocyanid).

Berlinerblau. Eisenoxydsalze, z. B. Eisenchlorid, erzeugen in Lösungen des Ferrocyankaliums einen schön blauen Niederschlag von Berlinerblau, $(FeCy_6)_3Fe_4$. (Ferrocyanwasserstoffsaures Eisenoxyd.) Bei überschüssigem Ferrocyankalium erhält man lösliches Berlinerblau, $FeCy_6KaFe$. Das Berlinerblau, auch Pariserblau genannt, wird als blaue Farbe angewandt und hierzu am geeignetsten erhalten, indem Ferrosulfatlösung mit Ferrocyankalium gefällt und der erhaltene weisse oder hellblaue Niederschlag durch Oxydation in Berlinerblau übergeführt wird. Es geschieht das am besten, indem man den erhaltenen ausgewaschenen Niederschlag von Kaliumferro-Ferrocyanid, $Ka_2FeFeCy_6$, mit roher Salzsäure vermischt und langsam in Wasser verteilten Chlorkalk dazu fliessen lässt, bis die Masse schön blau geworden ist und die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Man wäscht dann mit verdünnter Kochsalzlösung aus, da sich der Niederschlag aus Wasser nicht absetzt. Unter den Namen Pariserblau, Berlinerblau, Mineralblau, Hamburgerblau u. s. w. sind im Handel Farben, deren Hauptbestandteil Berlinerblau ist, welche aber mit verschiedenen weissen Körpern, als: Gips, Schwerspat, Kreide, Thon u. s. w., versetzt sind. Beim Einkauf dieser Farben, deren wertbestimmender Bestandteil das Berlinerblau ist, muss die Deckkraft durch Mischen mit weissen Farbkörpern bestimmt werden. Alle diese Farben zeigen die Eigenschaften des Berlinerblau als des die Färbung bedingenden Körpers. Das Berlinerblau, wenn auch nicht absolut lichtbeständig, hat doch eine ziemliche Lichtbeständigkeit. Das Hellerwerden am Licht macht sich am ehesten bei den mit Hilfe dieses Farbstoffes hergestellten grünen Mischungen geltend, welche am Licht mit der Zeit immer mehr gelbgrün werden. Das Berlinerblau hat eine bedeutende Deckkraft in Wasser und Öl. Alkalische Bindemittel jedoch, wie z. B. Kalk oder Wasserglas, können nicht angewendet werden, da hierdurch das Berlinerblau unter Ausscheidung von Eisenoxyd zersetzt, d. h. gelb gefärbt wird. Schwefelwasserstoffhaltige Luft färbt das Pariserblau und dessen Mischungen dunkler. Auch basische Farben oder mit alkalischen Körpern versetzte oder verunreinigte Farben können nicht zu Mischungen mit dem Berlinerblau benutzt werden. Mit rein gelben Farben giebt das Berlinerblau ein reines Grün. Berlinerblau ist, wenn rein, nicht giftig.

Kaliumferricyanid, Ferricyankalium,

Ferridcyankalium, Kalium-Ferricyanatum, rotes Blutlaugensalz, $FeCy_6Ka_3$.

Diese Verbindung erhält man durch Oxydation des Ferrocyankaliums am besten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung desselben, so lange bis Eisenoxydsalze mit einer herausgenommenen Probe keinen blauen Niederschlag mehr geben, also alles Ferrocyankalium in Ferricyankalium übergeführt ist. $2FeCy_6Ka_4 + Cl_2 = 2FeCy_6Ka_3 + 2KaCl$. Beim Abdampfen der Lösung erhält man das Ferricyankalium in dunkelroten, monoklinen, in Wasser leicht löslichen (4 Teile) Prismen, deren Lösung sich beim Aufbewahren zersetzt. In alkalischer Lösung wirkt es als energisches Oxydationsmittel. Die entsprechende Ferricyanwasserstoffsäure bildet braune, leicht zersetzliche Nadeln, $FeCy_6H_3$. Die Lösung des Ferricyankaliums liefert mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag, Turnbull'sblau, $(FeCy_6)_2Fe_3$. (Reaktion auf Eisenoxydulsalze zum Unterschied von Eisenoxydsalzen, welche mit Ferricyankalium nur eine braune Färbung geben.) Das Ferricyankalium ist giftig. Anwendung in der analytischen Chemie, Metallfärbung, zur Herstellung von Turnbull'sblau, Nitroprussidnatrium u. s. w., in der Färberei beim Zeugdruck, zu Lichtpausverfahren.*)

Ferricyanide des Eisens

(Salze der Ferricyanwasserstoffsäure), $FeCy_6H_3$.

Turnbull'sblau. Eisenvitriollösung erzeugt in Ferricyankaliumlösungen einen tiefblauen Niederschlag von Turnbull'sblau (Ferricyanwasserstoffsaure-Eisenoxydul), $(FeCy_6)_2Fe_3$. Bei Überschuss von Ferricyankalium erhält man lösliches Turnbull'sblau. $FeCy_6KFe$.

Die Eisenverbindungen, mit wasserfreier Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, geben ein graues, unschmelzbares, magnetisches Pulver. Die Boraxperle wird durch Eisenverbindungen in der Reduktionsflamme grün, in der Oxydationsflamme gelb bis rot gefärbt. Die Ferrosalze werden durch Ätzalkalien und Ammoniak grünlich-weiss gefällt $Fe(OH)_2$, Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefeleisen, FeS, Oxalsäure fällt gelbes Eisenoxalat, C_2O_4Fe. Letzteres verwandelt sich beim Glühen in pyrophorisches Eisen, an der Luft geglüht, in Eisenoxyd, welches in der Hitze schwarz,

*) Anorganische Eisenoxydsalze gehen bei Gegenwart von organischen Substanzen (z. B. Weinsäure, Citronensäure, Papier u. s. w.) im Lichte mehr oder weniger schnell in Oxydulsalze über. Dieses Reaktionsprodukt wird durch beigemengtes Ferridcyankalium sichtbar gemacht (Bildung von Turnbull'sblau, Cyanotypie, weisse Linien auf blauem Grunde). Als Lösung, mit welcher das gut geleimte Zeichnungspapier bestrichen wird, dient: 8 Teile Ferridcyankalium, 10 Teile citronensaures Eisenoxydammoniak, gelöst in je 50 Teilen Wasser und bei Lichtabschluss gemischt und verwendet.

beim Erkalten rotbraun ist (Glaspolitur). Cyankalium fällt einen braunroten Niederschlag, welcher bei Zusatz von Kaliumhydroxyd, im Überschuss von Cyankalium löslich ist, $FeCy_6K_4$. Eine Mischung von Ferricyankalium mit Eisenchlorid färbt sich bei Gegenwart reduzierender Substanzen am Lichte blau (Anwendung zu Lichtpausen). Ferrocyankalium erzeugt einen hellblauen Niederschlag (Unterschied von Ferrisalzen), Ferricyankalium fällt nicht (Unterschied von Ferrosalzen). Die Ferrosalze verhalten sich ähnlich den Mangan-, Zink- und Magnesiumsalzen, Baryumkarbonat fällt Ferrosalze nicht. Chlor, Brom, Salpetersäure, übermangansaures Kali, chlorsaures Kali, Salzsäure oxydieren Ferrosalze zu Ferrisalzen. Die Ferrisalze werden durch Alkalien und Ammoniak gefällt $Fe_2(OH)_6$. Diese Fällung wird verhindert durch Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Glycerin. Schwefelwasserstoff reduziert die Eisenoxydsalze unter Abscheidung von Schwefel. Schwefelammonium fällt schwarzes Eisensulfür. Oxalsäure fällt nicht. Essigsaure Alkalien färben dunkelblutrot unter Bildung von Ferriacetat, welches beim Kochen in Ferrihydroxyd und Essigsäure zerfällt. Ferrocyankalium erzeugt einen blauen Niederschlag (Berlinerblau), Ferricyankalium fällt nicht (Unterschied von Ferrosalzen), Rhodankalium färbt die Lösung blutrot. Eisenoxydsalzlösungen bilden beim Kochen basische Salze. Durch Reduktionsmittel wie Eisen, Zinn, Zink gehen die Ferrisalze in Ferrosalze über.

Platin.

Atomgewicht: Pt = 195.

Das Platin findet sich besonders im Ural, in Brasilien, Peru, gediegen und begleitet von den sogenannten Platinmetallen Palladium, Indium, Rhodium, Osmium und Ruthenium, ausserdem von Eisen, Gold u. s. w. Das Platinerz, welches meist in Form von Körnern vorkommt, wird auf nassem Wege verarbeitet. Das Platinerz wird in Königswasser in Glasretorten unter Wasserdruck zur Beschleunigung der Lösung behandelt. Hierbei gehen Platin, Palladium, Rhodium und etwas Iridium in Lösung, während eine Legierung von Osmium und Iridium in Form metallischer Blättchen zurückbleibt. Die erhaltene Lösung wird eingedampft, und die trockene Masse auf 125° C. erhitzt, wodurch Palladium- und Iridiumchlorid zu unlöslichem Palladium- und Iridiumchlorür reduziert werden. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, und die filtrierte Lösung mit Salmiak versetzt. Hierbei fällt das Platin als Platinchlorid-Ammonium, sogenannter Platinsalmiak, nieder, während die anderen in Lösung befindlichen Metalle gelöst bleiben. Aus diesem Platinsalmiak wird durch Glühen Platin in fein verteilter Form als sogenannter Platin-

schwamm gewonnen. Der Platinschwamm wird in Kalktiegeln im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen geschmolzen. Das so erhaltene Platin enthält immer noch mehr oder weniger Iridium. Dieser Iridiumgehalt ist für die meisten Zwecke unschädlich, erhöht sogar die Widerstandsfähigkeit des Platins und der daraus hergestellten Geräte u. dgl. Reines Platin wird nach folgenden Methoden hergestellt: Die Lösung des Metalls in Königswasser wird mit Natronlauge im Überschuss versetzt und gekocht unter Zusatz von etwas Alkohol. Hierbei werden alle Tetrachloride der Platinmetalle in andere Oxydationsstufen übergeführt, während das Platinchlorid unverändert bleibt. Nach einer anderen Methode wird das Platin in Natriumplatinchlorid übergeführt, und dieses Salz unter Zusatz von etwas Soda öfters umkrystallisiert. Die Verunreinigungen bleiben dann in den Mutterlaugen. Am meisten Platin liefert Russland. Das käufliche reine Platin in seinen besten Qualitäten, wie sie in Deutschland hergestellt werden, hat nicht mehr als 0,01 % Verunreinigungen, vorzugsweise Iridium. Das reine Platin ist sehr weich, hat eine zinnweisse Farbe, ist an der Luft vollständig unveränderlich, schmilzt im Knallgasgebläse und besitzt ein specifisches Gewicht von 21,5. Säuren sind ohne Wirkung darauf, Königswasser, Chlor und Brom lösen es langsam. Das Platin lässt sich zu dünnen Drähten und Blechen verarbeiten, doch wird die Dehnbarkeit durch vorhandenes Iridium u. s. w. sehr vermindert. Im Knallgasgebläse lässt sich das Platin direkt mit Platin löten, doch werden zum Löten auch Gold- oder Goldplatinlegierungen verwendet. Aus seinen Lösungen wird das Platin gefällt durch Zink, Zinn, Aluminium, Silber, wobei sich das Platin mit grauer bis schwarzer Farbe niederschlägt (Anwendung in der Metallfärbung). In fein verteiltem Zustande erhält man das Platin als Platinschwamm durch Glühen von Platinsalmiak, $PtCl_6(NH_4)_2$, und als Platin-Moor durch Kochen einer Lösung von Platinchlorid mit Soda und Traubenzucker. Das Platin hat in diesem fein verteilten Zustande in hohem Grade die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten und somit die Verbindung solcher zu bewirken (s. bei Sauerstoff und bei Wasserstoff). Platinschwamm kommt im Knallgase bald zum Glühen, Wasserstoff entzündet sich beim Leiten über Platinschwamm (Döberein'sches Feuerzeug, s. bei Wasserstoff). Alkohol wird zu Essigsäure oxydiert, Schwefeldioxyd und Sauerstoff gemischt, über Platin geleitet, vereinigen sie sich zu Schwefelsäure, welche Eigenschaft bei der Herstellung von Schwefelsäure (s. d.) Verwendung findet. Zur Herstellung von Platinspiegeln wird Platinchlorid mittels Borsäure, Lavendelöl oder sogenanntes Dicköl aufgetragen und erhitzt.

Zur Herstellung von Platingeräten wird infolge der grossen Weichheit des Platins nicht das reine Metall, sondern eine Iridiumlegierung verwendet. Eine solche Legierung mit 60 % Platin und 40 % Iridium ist leicht verarbeitbar, auch zu Draht ausziehbar, ausserordentlich fest, zähe und ähnlich dem Stahl. Platin mit 1—2 % Iridium wird besonders zur Herstellung von Platintiegeln für chemische Arbeiten verwendet;

für solche wird Platin auch mit Gold platiert angewendet. Das Platin findet eine vielseitige Verwendung, zur Herstellung von chemischen und physikalischen Apparaten, Gewichten, Drähten, für Herstellung der Lichteinheit, zu Glühlampen, zu Apparaten, zur Darstellung der Schwefelsäure, für Blitzableiterspitzen, Fäden, Geräten für Elektrolyse, Röhren für Salpetersäure zur Verstäubung in Bleikammern, für Normalgewichte, Normalmassstäbe, Pyrometer, Apparate zur Herstellung der Flusssäure, in der Gasanalyse in Form von Platinasbest u. s. w. Bei der Anwendung von Platingefässen ist eine gewisse Vorsicht zu gebrauchen. So dürfen Platintiegel nicht auf eisernen Dreiecken geglüht werden, sondern nur auf solchen, welche mit Platinblech oder Thonröhren bekleidet sind. Auch sind russende Flammen zu vermeiden. Silber-, Blei-, Zinn-, Arsen-, Wismuth- und Antimonverbindungen, Ätzkali, Ätzbaryt, Salpeter dürfen darin nicht geschmolzen werden, da dieselben Platin stark angreifen. Ebenso darf Quecksilber mit Platin nicht in Berührung gebracht werden, ebensowenig als Flüssigkeiten, in denen sich Chlor und Brom entwickelt. Glühende Platingefässe dürfen nicht mit eisernen Zangen angefasst werden, sondern mit Messingzangen mit Platinspitzen.

Platinlegierung für emaillierte Artikel, 35 Platin, 65 Silber. Zuerst wird das Silber geschmolzen, dann das Platin als Platinschwamm zugesetzt. (Lot dazu: 80 Platin, 20 Kupfer.)

Platinlegierung für Schreibfedern, 4 Platin, 3 Silber, 1 Kupfer.

Platinhydroxyd.

Wenn man zu einer Lösung von Platinchlorid Natronlauge fügt und dann mit Essigsäure übersättigt, so scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag von Platinhydroxyd, $Pt(OH)_4$, aus. Derselbe löst sich mit Ausnahme in Essigsäure leicht in Säuren unter Bildung von Salzen, z. B. $Pt(SO_4)_2$, welche jedoch sehr unbeständig sind. Auch in Alkalien löst sich das gelbe Platinhydroxyd auf, und spielt hier das Platinhydroxyd die Rolle einer Säure, Platinsäure, deren Salze man Platinate nennt. Beim Erhitzen geht das Platinhydroxyd oder die Platinsäure in schwarzes Platindioxyd über, PtO_2. Natriumplatinat entsteht auch beim Schmelzen von Natriumhydroxyd in Tiegeln.

Platinohydroxyd.

Das Platinohydroxyd entsteht durch Erwärmen von Platinchlorür mit Alkalien, $Pt(OH)_2$, und geht beim Erhitzen in graues Platinooxyd, PtO, über.

Platinchlorid.

Das Platinchlorid, $PtCl_4 + 5H_2O$, erhält man in Form roter, luftbeständiger Krystalle aus der gelbroten Lösung, welche entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure, wobei zugleich Chlorsilber und Silberplatinchlorid gefällt werden, Ag_2PtCl_6.

Platinchlorwasserstoffsäure, $PtCl_6H_2 + 6H_2O$.

Diese Verbindung bildet das unter dem Namen Platinchlorid im Handel gangbare Produkt und wird erhalten durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung unter Zusatz von Salzsäure zur Zerstörung der Stick-

stoffverbindungen des Platinchlorids. Sie stellt eine braunrote, sehr zerfliessliche Masse dar, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Durch Ersetzen des Wasserstoffs der Platinchloridwasserstoffsäure erhält man die Chloroplatinate, wovon die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen im Wasser sehr schwer löslich sind und in Oktaëdern krystallisieren; $PtCl_6K_2$, Kaliumplatinchlorid oder Kaliumchlorplatinat. Ähnlich verhält sich auch das Ammoniumsalz, der Platinsalmiak, $PtCl_6(NH_4)_2$. Dagegen ist das Natriumsalz in Wasser leicht löslich (Trennung von Natrium- und Kalisalzen). Das Platinchlorid findet Anwendung in der analytischen Chemie zur Erkennung und Trennung des Kaliums, Rubidiums u. s. w., in der Metallfärbung, zur Herstellung von galvanischen Platinbädern (Platinsalmiak, gelöst in einer siedenden Lösung von citronensaurem Natrium) und in der Photographie zur sogenannten Platintonung. Anstatt mit Gold (s. bei Goldchlorid) werden die photographischen Silberbilder auch mit Platin getont. Der chemische Vorgang hierbei ist, dass das Silber sich gegen Platin austauscht, und somit aus dem Silberbilde ein Platinbild wird. $4Ag + PtCl_4 = 4AgCl + Pt$. Hierbei tritt ein Atom Platin an Stelle von 4 Atomen Silber. Das Platinbild hat lediglich eine graue Farbe, weil 194,4 Gewichtsteile Platin nicht die Deckkraft von 4 Atomen, d. i. 432 Gewichtsteilen Silber besitzen. Die Platinchlorürbäder müssen einen gewissen Säuregrad besitzen und werden daher mit Mineralsäuren oder auch organischen Säuren angesäuert. Dagegen werden Platinchloridbäder neutral oder schwach alkalisch verwendet. Erhitzt man Platinchlorid auf 200° C., so hinterbleibt ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver von Platinchlorür oder Platinochlorid, $PtCl_2$. Dasselbe bildet mit Alkalichloriden leicht lösliche Doppelsalze, z. B. $PtCl_2 2NaCl$. Diese Doppelsalze, insbesondere das Kaliumsalz, werden in der sogenannten Platinotypie verwendet. Die Platinotypie oder der Platindruck beruht auf der Reduktion des Ferrioxalates im Lichte zu Ferrooxalat und der Fähigkeit dieses Ferrooxalates, bei Gegenwart von Kalium-Ammonium-Oxalat Platinsalze zu metallischem Platin zu reduzieren. Am leichtesten gelingt das mit Kaliumplatinchlorür. $6(C_2O_4Fe) + 3(K_2PtCl_4) = 3Pt + 2(C_2O_4)_3Fe_2 + Fe_2Cl_6 + 6KCl$. Zur Herstellung des Kaliumplatinchlorürs wird Platinchlorid in siedender Lösung mittels schwefliger Säure zu Chlorür reduziert, und die Lösung mit Chlorkalium in berechnetem Verhältnisse versetzt. Das aus der Lösung beim Erkalten auskrystallisierende Platinchlorür wird mit Wasser und Alkohol gewaschen. Diese Verbindung wird in Berührung mit Alkohol am Lichte sehr leicht reduziert. Das Kaliumplatinchlorür löst sich in ca. 6 Teilen kalten Wassers, und besitzt dann diese Lösung eine neutrale Reaktion.

Platinsulfid,

Platindisulfid, PtS_2.

Schwefelwasserstoff fällt aus Platinchlorid schwarzes Platindisulfid, welches sich in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfo-Platinaten auflöst.

Platincyanür,

Cyanplatin, Platinum cyanatum.

Aus der Lösung des Platinchlorürs in Cyankalium krystallisiert Platinocyankalium (Kaliumplatinocyanid), $Pt(CN)_4Ka_2 . 3H_2O$, in grossen prachtvoll dichroïtischen Prismen; im durchfallenden Lichte erscheinen dieselben gelb, im auffallenden Blau. Die entsprechende Platincyanwasserstoffsäure, $Pt(CN)_4H_2$, krystallisiert in goldgelben Nadeln. Ihre Salze mit den alkalischen Erden sind durch wundervolles Farbenspiel ausgezeichnet.

Baryumplatincyanür findet Anwendung in der Physik (Röntgenstrahlen), $Pt(CN)_4Ba + 4H_2O$. Dieses Salz, welches, auf Papier gestrichen, durch die Röntgen'schen Strahlen in starke Fluoreszenz versetzt wird, wird dargestellt, indem man 2 Teile Platinchlorid und 3 Teile Baryumkarbonat in 50 Teilen Wasser fein verteilt und zum Sieden erhitzt, sodann Blausäure einleitet. Nebenbei wird Sauerstoff und Kohlensäure frei.

Platinverbindungen, mit wasserfreier Soda auf der Kohle geglüht, geben in der Reduktionsflamme ein graues, unschmelzbares Pulver von Platin. Platinlösungen werden durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt (PtS_2), welcher Niederschlag löslich in Schwefelammonium ist. Zink fällt Platin in Form eines schwarzen Pulvers, Kalium- und Ammoniumchlorid fällen gelbes, in Wasser schwer lösliches Kalium- bezw. Ammoniumplatinchlorid. Letzteres zerfällt beim Glühen unter Hinterlassung reinen Platins.

Schwere Platin-Metalle.

Iridium.

Atomgewicht: Ir = 193,2.

Das Iridium findet sich in den natürlich vorkommenden Legierungen, besonders als Osmium-Iridium und Platin-Iridium. Gewinnung siehe bei Platin. Es ist ein stahlgraues, ziemlich sprödes Metall von krystallinischem Gefüge; spec. Gew. 22,7; es ist von ausserordentlicher Härte (ähnlich wie angelassener Stahl), gegen fast alle chemischen Agentien indifferent und nur im stärksten Knallgasgebläse in kleinen Partien schmelzbar. Es bildet die Verbindungen $IrCl_2$, Ir_2Cl_6, $IrCl_4$. Das Tetrachlorid entsteht beim Lösen des fein verteilten Metalls

in Königswasser. Es bildet mit Alkalichloriden Doppelsalze. Beim Kochen dieser Lösung mit Kaliumhydroxyd erhält man Iridiumhydroxyd, $Ir(OH)_4$, als indigoblauen Niederschlag. Das Iridium findet Anwendung zum Legieren des Platins (s. Platin) und in der Feinmechanik.

Osmium.

Atomgewicht: Os = 192.

Das Osmium findet sich in den Platinerzen mit Iridium legiert und bleibt mit demselben beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser ungelöst. Das Osmium ist ein sprödes, schwarzblaues Metall, unschmelzbar. Spec. Gew. 21,4. Beim Glühen an der Luft oxydiert es sich zu flüchtigem Osmiumtetroxyd, OsO_4. Dasselbe (Osmiumsäureanhydrid) bildet lange, farblose Krystalle, welche unter 100° C. schmelzen, leicht destillieren und leicht in Wasser löslich sind. Dieselben besitzen selbst in 1 %iger Lösung noch einen äusserst stechenden Geruch, der die Augen sehr stark angreift. Alles Organische wird von der Osmiumsäure geschwärzt infolge Reduktion zu metallischem Osmium. Die Osmiumsäure findet Hauptanwendung in der Mikroskopie, indem dieselbe von Geweben und Fett reduziert wird und dieselben schwarz färbt unter gleichzeitiger Konservierung der Präparate. Beim Schmelzen von Osmium mit Ätzkali und Salpeter erhält man das osmiumsaure Kali, OsO_4K_2. Auch dieses findet Anwendung in der Medizin.

Leichte Platin-Metalle.

Palladium.

Atomgewicht: Pd = 106.

Das Palladium findet sich im Platinerz, ausserdem auch in gold- und silberführenden Erzen. Nach der Fällung des Platins als Platinsalmiak wird aus der das Palladium enthaltenden Lauge letzteres mit Cyanquecksilber als Palladiumcyanür, $Pd(CN)_2$, in Form eines weissen Pulvers gefällt. Beim Glühen im Wasserstoffstrome bleibt sodann reines Palladium zurück. Das Palladium ist leichter schmelzbar als das Platin, löst sich in Königswasser zu einer dunkelbraunroten Flüssigkeit, welche Palladiumchlorid, $PdCl_4$, enthält und mit Alkalichloriden krystallisierende Doppelsalze bildet. Beim Eindampfen der Lösung geht das Palladiumchlorid zum grössten Teil in Palladiumchlorür, $PdCl_2$, über. Aus der Lösung des Palladiumchlorürs fällt Jodkalium schwarzes Palladiumjodür, PdJ_2 (Bestimmung des Jodes und Trennung von Chlor und Brom). Das Palladium verbindet sich mit Wasserstoff, wenn man letzteren über rotglühendes Palladium

leitet, oder bei der Elektrolyse des Wassers, wenn ein Palladiumblech als Kathode vorhanden ist. Der Palladiumwasserstoff, Pd_2H, hat Farbe und Glanz eines Metalls, ist zähe, leitet die Wärme und Elektricität, ist auch magnetisch; spec. Gew. 11,06. Er ist somit aufzufassen als eine Legierung mit Wasserstoff und hebt hierbei die metallische Natur des Wasserstoffes, gleichsam als ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges Metall, sehr deutlich hervor. Bei 100° C. entweicht der Wasserstoff aus dieser Legierung. Aus Palladiumlösungen fällt Schwefelwasserstoff Palladiumsulfür, PdS. Palladium dient zum Überziehen anderer Metalle, besonders im Uhrmachergewerbe. Hierzu wird es aus einer Lösung von Platinchlorür, welcher Ammoniumphosphat und Natriumphosphat zugesetzt sind, galvanisch gefällt. In der Gasanalyse dient das Palladium als Palladiumasbest, indem sich Wasserstoff und Sauerstoff durch das glühende Metall direkt ohne Explosion vereinigen.

Rhodium.

Atomgewicht: Rh = 103.

Das Rhodium, welches sich im Platinerz findet, ist ein weisses, sprödes Metall; spec. Gew. 12,1, schwerer schmelzbar als Platin. An sich ist es unlöslich in Königswasser und löst sich nur, wenn es mit Platin legiert ist, in letzterem auf. In pulverförmigem Zustande an der Luft erhitzt, oxydiert es sich zu Rhodiumoxyd, RhO_2, welches ein braunes Pulver darstellt. Es bildet ferner das Chlorid Rh_2Cl_6, welches eine braunrote Masse darstellt und mit Alkalichloriden Doppelsalze bildet. Es wird verwendet in Legierungen mit Platin bis zu 50 %, welche zu Draht verarbeitet werden.

Ruthenium.

Atomgewicht: Ru = 103,8.

Das Ruthenium findet sich als Legierung besonders in Verbindung mit Osmium und Iridium, besitzt ein spec. Gew. von 11,4, ist sehr schwer schmelzbar, wird kaum von Königswasser angegriffen. Es bildet die Verbindungen $RuCl_2$, $RuCl_6$ und die Oxyde RuO, Ru_2O_3, RuO_2, RuO_3, RuO_4. Das Tetroxyd bildet gelbe Krystalle vom Geruche des Stickstoffdioxydes, welche sehr flüchtig sind, und deren Dämpfe die Augen stark angreifen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	III
Einführung	V
Entwicklungsgeschichte der Chemie. Arbeitsteilung und verschiedene Zweige der Chemie.	

A. Allgemeiner Teil.
(Allgemeine und physikalische Chemie.)

Materie, Substanz, Massen, molare Teilung, Moleküle, Molekulartheorie, Molekularkräfte, Kohäsion, Hypothese und Theorie 3; mechanische Energie, Temperatur, Ätherhypothese 4, Strahlung, Bewegung, Kräfte, lebendige Kraft, Spannkraft, Arbeitsvorrat, Aggregatzustand, Gase, kinetische Gastheorie, Expansivkraft 5; Gesetz von Avogadro, Kalorie, Flüssigkeiten, Verdunstung, Siedepunkt, feste Körper 6; krystallisierte und amorphe Körper, Schmelzen, Lösen, Jonen, latente Wärme, physikalische Vorgänge, chemische Prozesse 7; physikalische Teilung, chemische Teilung, Atome, chemische Energie, Affinität, chemische Verwandtschaft, elektrische Energie, chemische Zerlegung 8; chemische Verbindungen, chemisch einfache Körper, chemische Grundstoffe, chemische Elemente 9; Gesetz von der Erhaltung der Substanz 10; Tabelle der Elemente mit ihren Atomgewichten 11; Bestandteile der Erde 13; Bestandteile des menschlichen Körpers und der menschlichen Nahrung 14; Aufbau eines festen Körpers, Allotropie 15; Gesetz von der Erhaltung der Energie, verschiedene Energieformen, chemische Verbindungen, Vorgänge bei denselben 16; Synthese, Analyse, chemische Umsetzungen und chemische Prozesse 17; chemische Arbeit, chemische Reaktion, Bildungswärme, Thermochemie 18; exothermische und endothermische Verbindungen, indirekte Reaktionen, Zersetzungswärme chemischer Verbindungen 19; einfache Wahlverwandtschaft, Zerlegung, Zersetzung, photochemische Prozesse, Elektrolyse, Stöchiometrie, Atomgewichte, multiple Proportionen, Molekulargewicht 20; Äquivalentgewichte, Bindungsfähigkeit der elementaren Atome, Atomigkeit, Wertigkeit, Valenz, Dampfdichte 21; chemische Formeln, empirische und rationelle Formeln, Struktur- und Konstitutionsformeln 22; Wert der Formeln, Berechnung derselben 23;

Seite

Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen, kryoskopische Methode, osmotischer Druck, äquimolekulare Lösungen, isomere Körper, Polymerie, Metamerie, Molekularverbindungen, specifische Wärme 24; Atomwärme, Urelement, periodisches System der Elemente, Einteilung der Elemente, natürliches System 25; Tabelle des periodischen Systems 26; Metalle und nichtmetallische Körper 27.

B. Specieller Teil.

I. Abteilung: Chemie der Nichtmetalle (Metalloïde) und Metalle, anorganische Chemie.

Die Nichtmetalle (Metalloïde).

1. Gasförmige, flüssige oder feste, leicht schmelzbare Nichtmetalle und deren Verbindungen . . 31

Wasserstoff 31

Gruppe des Sauerstoffes 32

Sauerstoff 32

Vorkommen 32; Atmung 33; Darstellung 34—40; Behandlung von Gasen 36; Sauerstoffüberträger 39; komprimierter Sauerstoff 39; Kreislauf des Sauerstoffes 40; Eigenschaften 40; Verdichtung der Gase 40; kritische Temperatur 40; kritischer Druck 41; Verbrennung 41; das Feuer 43; Entzündungstemperatur, Verbrennungstemperatur 43; Sicherheitslampen 43; Feuerlöschen 44; Feuerschutzmittel 44; Oxydation, Reduktion 44; chemische Verbindung — Synthese, Trennung — Analyse 45; Säuren, Basen 45; Oxydationsstufen 45; Selbstentzündung 45; Pyrophore 46; langsame Verbrennung 46—49; Sauerstoffüberträger, Kontaktprozesse 47; Verwesung 48; Verderben von Nahrungsmitteln 48; Bakterien 48; Sauerstoff als Bedingung der Existenz der Menschen und Tiere 49; Kalorie 49; verdichteter Sauerstoff, Lötrohr, Blasbalg, Gebläse 49; erwärmter Sauerstoff 49; belichteter Sauerstoff 50; Bleichen 50; molekularer Sauerstoff, atomistischer Sauerstoff, Sauerstoff im status nascens 50; Aktivierung des Sauerstoffes 50; Verwendungen des Sauerstoffes 50—51; Kalk- und Zirkonlicht 51; Glühen der Körper 51; Erkennung des Sauerstoffes (Reaktionen) 51.

Ozon 51

Natur des Ozons 52; Darstellung, Eigenschaften 52; Ozongehalt der Luft, Bedeutung 54; Ozonpräparate 54; Desinfektionswert 54; Unterschied von Sauerstoff (Reaktionen) 54; Anwendung 55; Ozon bei der Naturbleiche 55.

Wasserstoff 55

Vorkommen 55; Darstellung 56; Wasserzersetzung 57; Wassergas (Wassergeneratorgas, Dowsongas) 59; Eigenschaften 59; Luftballon 60; Knallgas 60—61; Döberein'sche Zündmaschine 61; chemische Harmonika 62; Legierung des Wasserstoffes, Occlusion 62; Diffusion 62; Anwendungen 63; Erkennung (Reaktionen) 63.

Wasser, Wasserstoffoxyd 63.

Zusammensetzung, Vorkommen 63; Bedeutung für das Leben 64; Kreislauf 64; Elektrolyse des Wassers 64; Wirkung des elektrischen Stromes 65; Elektroden, Jonen 65; Nebel, Wolken, Wassertropfen, Wasser in Verbindung mit Luft, dessen Oxydationswirkung 65; Dissociation 66; Darstellung

Seite

reinen Wassers — destilliertes Wasser 66; Destillation — fraktionierte Destillation 67; Eigenschaften des Wassers 68; specifisches Gewicht 68; Korrektion des specifischen Gewichtes für verschiedene Temperaturen (Tabelle) 69; Wasser, Verhalten beim Abkühlen 69; Wichtigkeit dieses Verhaltens im Naturhaushalte 70; Verhalten beim Gefrieren, Folgen dieses Verhaltens 70; Eis, Unterkühlung, Gletschereis 70; latente Wärme, specifische Wärme, Kalorienbedarf beim Schmelzen des Eises, Ausdehnungscoëfficient 71; Thermometer, verschiedene 71; Wasserdampf 72; Sieden, Siedeverzug, Siedepunkt bei verschiedenem Drucke, Siedepunkt von Salzlösungen, Siedepunktserhöhung, Dampfkesselexplosionen 72; Verdunstung, Spannkraft der Dämpfe, Anwendungen des Wasserdampfes, Destillation im luftleeren Raume 73; Atmosphären, Kreislauf des Wassers, Wärmebindung beim Verdunsten, Erhitzen von Körpern 74; künstliches Eis 75; Lösung, einfache und chemische, Absorption, Hydratbildung, Krystallwasser, Verwittern 75; Entwässern, Konstitutionswasser 76; Dekrepitationswasser, Krystallisationswärme, prakt. Verwendung derselben, Löslichkeit fester Körper, übersättigte Lösungen, Adsorption 76; Krystalloïde und Colloïde: Gehaltsbestimmung von Lösungen durch das spec. Gewicht, Dissociation bei verdünnten Lösungen, Kälteerzeugung beim Lösen fester Körper, Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch Salzgehalt 77; Kältemischungen, Wärmemischungen, Krystallisieren, Krystallsysteme, Dimorphismus, Isomorphismus, amorphe Körper 78; hygroskopische Körper, Exikatoren, deren Anwendung, Meteorwasser, Grundwasser, Einfluss der Bodenbeschaffenheit darauf 79; Verunreinigungen, Abwasser, Selbstreinigung der Flüsse, des Bodens, Filtration, Rieselfelder, Zusammensetzung von Wasser aus der Granit- und Dolomitformation, ferner von reinem und verunreinigtem Münchener Grundwasser 80; Reinigung des Wassers, Verhalten desselben zu Leitungsröhren, Meerwasser, Trinkwasser, Nutzwasser, Anforderungen an ein Trinkwasser, Härte eines Wassers 82; Härtegrade 82; Münchener Leitungswasser 82; Sinterbildung 83; Nutzwasser, Anforderungen je nach dessen Anwendung 83; Wasserreinigung behufs Verwendung als Kesselspeisewasser 83; Kesselstein 83; Mineralwasser 84; Abwasser 84—85; Wasser, Bestimmung 85.

Wasserstoffsuperoxyd 85

Vorkommen 86; Bildung, Herstellung 86; Reaktionen 86; Bleichen damit, Wirkung, Verwendung 88—89.

Gruppe des Stickstoffes 89

Stickstoff 89

Vorkommen 92; Darstellung 92; Eigenschaften 92; Messen der Gase, Tabelle für die Tension des Wasserdampfes 93.

Luft 93

Bestandteile, Argon, Helium, Verunreinigungen 94; Eigenschaften, Luftströmungen, Luftdruck, Beziehung zum Wetter 95; Wassergehalt, Bestimmung, feuchte Luft, Wirkung 96; Luft, Wassergehalt, Tabelle 97; Wirkung auf den Körper und Bedeutung fürs Leben 97; Veränderung bei der Atmung 97; Verunreinigungen der Luft 98; Luftwechsel und Ventilation 98—99; Kohlensäurebestimmung in der Luft 99; Kreislauf des Lebens, Bodenluft, Grundluft 99; Fäulnis 99; Konservierung 99; Verwendung als Druckluft u. s. w. 100.

Gruppe der Halogene oder Salzbildner 100

Chlor 100

Vorkommen, Darstellung 101; Eigenschaften 104; Verwendung als Bleichmittel, Desinfektionsmittel u. s. w., Reaktionen 105.

Brom 106

Vorkommen, Darstellung 106; Eigenschaften, Verwendung 107.

Seite

Jod 108
Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften 108; Verwendung 109.
Fluor 109
Vorkommen 109, Darstellung, Eigenschaften, Verwendung 110.

Verbindungen der Halogene unter einander 110

Wasserstoffverbindungen der Halogene 111
Chlorwasserstoff (Salzsäure) 111
Vorkommen, Bildung 111; Darstellung 112; Eigenschaften 113; Säuren, Begriff 114; Handelsware 115; Gehaltsbestimmung 115—117; Tabelle zur Reduktion der Beaumé'schen Aräometergrade auf das specifische Gewicht 116; Gehaltstabelle 117; Verdünnungsberechnung 117; Handhabung 118; Wirkung auf Metalle 118; Verwendungen 118; Reaktionen 119; Fällung, Niederschlag 119; Reaktionen im allgemeinen 119.
Bromwasserstoff 120
Jodwasserstoff 121
Fluorwasserstoff, Flusssäure 121
Herstellung, Eigenschaften 122; Glasätzen 122; Verwendungen, Reaktionen 123.

Sauerstoffverbindungen der Halogene 123
Chlormonoxyd, unterchlorige Säure 123; Hypochlorite als Bleichmittel 124; Chlortrioxyd, chlorige Säure 124; Chlordioxyd, Chlortetroxyd, Unterchlorsäure, Chlorsäure, Chlorate, Überchlorsäure 125; Hyperchlorate, Perchlorate 125; unterbromige Säure, Bromsäure, Überbromsäure, Jodsäure, Jodpentoxyd, Überjodsäure, Jodheptoxyd, Reaktionen 126.
Schwefel 127
Vorkommen, Darstellung 127; Handelssorten 128; Eigenschaften 128; Modifikationen 129; Verwendung 130.
Selen 131
Tellur 132

Wasserstoffverbindungen des Schwefels 132
Schwefelwasserstoff 132
Darstellung, Eigenschaften 133; Verwendung, Reaktionen 134; Sulfide, Hydrosulfide, Polysulfide 135.
Wasserstoffhypersulfid 135

Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen 135
Chlorschwefel, Jodschwefel 135.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels 136
Schwefeldioxyd — schweflige Säure 136
Darstellung, Eigenschaften, Gehaltstabelle 137; Anwendungen 138; Sulfite 139; Struktur, Konstitution 140; Reaktionen 140.
Hydroschweflige Säure 140
Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd 141
Vorkommen 141; Darstellung 142; Handelssäuren 143; Gehaltsbestimmung 144; Verbrennungen und Ätzungen mit anorganischen Säuren 144; Gehaltstabelle 145; Eigenschaften 146; Verdünnungstabelle 149; Einwirkung auf Metalle 150; Verwendungen 150; Reaktionen 151.
Pyroschwefelsäure 151
Schwefelsesquioxyd 152; Überschwefelsäure, Schwefelheptoxyd 152; Polythionsäuren 152.
Thioschwefelsäure, unterschweflige Säure . . . 153
Dithionsäure, Trithionsäure, Tetrathionsäure 153; Selendioxyd, selenige Säure 153; Selensäure 153; Tellurdioxyd, tellurige Säure 153; Tellursäure 153.

Wasserstoffverbindungen des Stickstoffes 154
Ammoniak 154
Vorkommen, Darstellung 154, 155; Eigenschaften 156; Ge-

Seite

haltstabelle 157; Salzbildung 158; Verwendungen 158; Reaktionen 159; Amid, Diamid, Hydrazin 159.
Hydroxylamin 159
Stickstoff-Wasserstoffsäure 160

Verbindungen des Stickstoffes mit den Halogenen . . . 160
Chlorstickstoff, Bromstickstoff, Jodstickstoff 160.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes 160
Salpetersäure 160
Vorkommen 160; Bildung 161; Darstellung, Eigenschaften 162; Gehaltstabelle 163; Handelssorten 163; Feuergefährlichkeit 164; Zersetzungen 165; rauchende Salpersäure 165; Verhalten der Salpetersäure zu Metallen 166; Verwendungen 167; Königswasser 167; Stickstoffpentoxyd 167; Reaktionen der Salpeteräure 168.
Stickstofftrioxyd, salpetrige Säure 168
Stickstoffdioxyd, Stickstofftetroxyd, Untersalpetersäure 169
Stickstoffoxyd 169
Stickstoffoxydul 170
Untersalpetrige Säure 171
Phosphor 171
Vorkommen 171; Bedeutung 172; Darstellung 172; Eigenschaften 173; Verwendungen 175; Zündhölzer 175; amorpher oder roter Phosphor 175; phosphorfreie Zündhölzer 176; schwarzer Phosphor 176.

Wasserstoffverbindungen des Phosphors 177
Phosphorwasserstoffe 177

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen . . . 177
Phosphortrichorid, Phosphorpentachlorid 177; Phosphortribromid, Phosphorpentabromid 177; Phosphordijodid, Phosphortrijodid 177.

Sauerstoffverbindungen des Phosphors 177
Phosphorsäure, Orthophosphorsäure 177
Phosphorpentoxyd 177
Metaphosphorsäure 179
Pyrophosphorsäure 179
Phosphorige Säure 180
Unterphosphorsäure 180
Unterphosphorige Säure 180

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel 181
Arsen 181
Reichsgesetz 183.

Verbindung des Arsens mit Wasserstoff 183
Arsenwasserstoff 183
Verfahren von Marsh 183.

Verbindungen des Arsens mit den Halogenen 185
Arsentrichlorid 185
Arsentribromid 185

Sauerstoffverbindungen des Arsens 185
Arsentrioxyd, arsenige Säure 185
Als Gift und Konservierungsmittel 186.
Arsensäureanhydrid, Arsensäure 187

Verbindungen des Arsens mit Schwefel 187
Arsentrisulfid 188
Arsendisulfid 188
Arsenpentasulfid 188
Antimon 189
Legierungen 190.

Wasserstoffverbindung des Antimons 190
Antimonwasserstoff 190

Seite

Verbindungen des Antimons mit den Halogenen 190
Antimontrichlorid 190
Antimonoxychlorid 191
Antimonpentachlorid 191

Sauerstoffverbindungen des Antimons 191
Antimonoxyd, antimonige Säure 191
Antimonyl 191.
Antimonsäureanhydrid, Antimonpentoxyd, Antimonsäure (Metantimonsäure) und Pyroantimonsäure . . 192
Antimontetroxyd 192.

Schwefelverbindungen des Antimons 192
Antimontrisulfid 192
Modifikationen 192; Feuerwerksätze 193.
Antimonoxysulfid 193
Antimonpentasulfid 193
Reichsgesetz 193.

Vanadin, Niob, Tantal 194

2. Schwer schmelzbare oder unschmelzbare Nichtmetalle 195

Gruppe des Kohlenstoffes 195
Kohlenstoff 195
Vorkommen, Bedeutung 196; Modifikationen, Diamant 197; Graphit 198; Graphitit 198; Bleistiftfabrikation 198; Struktur 199; amorpher Kohlenstoff 199; Bildung, Kohlen 199; Torf 199; trockene Destillation 199; natürlich vorkommender amorpher Kohlenstoff (Anthracit 200; Steinkohlen 201; Braunkohlen, Torf 201); Selbstentzündung der Steinkohlen 201; Schieferschwarz u. s. w. 202; künstlich dargestellter amorpher Kohlenstoff 202; (Russ, Holzkohlen, Elfenbeinschwarz, Knochenkohle, Blut-Fleischkohle u. s. w.) 202; Eigenschaften amorpher Kohle 203; Gaskohle, Koks, rauchlose Feuerungen 203.

Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffes 204
Methan 204
Grubengas 204; schlagende Wetter 205.
Acetylen 205
Eigenschaften, Beleuchtung damit 206.
Äthylen, ölbildendes Gas 207

Verbindungen des Kohlenstoffes mit Sauerstoff 207
Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid 207
Vorkommen, Bedeutung für das Leben 208; Eigenschaften 208; kohlensaure Getränke, Kohlensäure, kohlensaure Salze, Karbonate 209; Sinterbildung, Kohlensäure als Quelle der Verwitterung der Gesteine 210; Reaktionen, Verwendung 211; Kreislauf des Kohlenstoffes 211; Stoffwechsel in den Pflanzen und im tierischen Körper 212; Atmungsprozess 212.
Kohlenoxyd 213
Kohlendunst 214; Wassergas, Generatorgas, Wassergeneratorgas, Kohlenoxydgeneratorgas 215; Kohlenoxychlorid, Phosgengas 215.
Lichtquellen und Beleuchtung 215
Brennstoffe, Wärmequellen und Heizung 217

Verbindung des Kohlenstoffes mit Schwefel 222
Kohlenstoffsulfid, Schwefelkohlenstoff 222
Kohlenstoffoxysulfid 223

Verbindungen des Kohlenstoffes mit Chlor 223
Chlorkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff 223
Borkohlenstoff 223

Verbindung des Kohlenstoffes mit Stickstoff 224
Cyan 224
Paracyan 224.

Seite

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure 225
Salze derselben: Cyanide 226; Nachweis 227.
Rhodan (Sulfocyan) 227
Rhodanwasserstoffsäure 227
Kiesel 227
Vorkommen, Darstellung, Modifikationen 228; Siliciumwasserstoff, Siliciumhalogenverbindungen 228.
Siliciumfluorid, Fluorsilicium 229
Kieselfluorwasserstoffsäure 229
Kessler'sche Fluate 230.
Siliciumdioxyd 230
Orthokieselsäure 231
Metakieselsäure 231; Dialyse 231; Osmose 232; Polykieselsäuren 232; Silikate 232; Verwendungen 233; Siliciumkarbid, Carborund 233; Siliciumdisulfid 233.

3. Übergangsglieder von den Nichtmetallen zu den Metallen 234
Titan und dessen Verbindungen 234
Zirkonium und dessen Verbindungen 234
Auer'sches Gasglühlicht, Zirkonlicht 234.
Thorium und dessen Verbindungen 235
Bor 235
Vorkommen, Darstellung, Modifikationen 235; Borwasserstoff, Stickstoffbor, Borhalogenverbindungen, Borfluorwasserstoffsäure 236.
Bortrioxyd, Borsäure 236
Herstellung, Eigenschaften, Verwendungen 237.

Die Metalle.

Allgemeines 238.

A. Leicht-Metalle 339

1. **Gruppe der Alkali-Metalle** 239
Kalium 240
Vorkommen, Bedeutung 240; Herstellung 241; Eigenschaften 241; Kaliumwasserstoff 241: Kaliumsuboxyd, Kaliumoxyd, Kaliumsuperoxyd, Kaliumhydroxyd 242; Salzbildung 243; Kaliumchlorid 244; Kaliumbromid, Kaliumjodid, Kaliumfluorid, Kaliumcyanid 245; Kaliumrhodanid, Kaliumsiliciumfluorid, Kaliumchlorat 248; Feuerwerkssätze, Oxydationswirkung, Kaliumbromat, Kaliumjodat, Kaliumhypochlorit 249; Bleichsoda 250; Kaliumsulfat, Kaliumbisulphat, Kaliumsulfit 251; Kaliumnitrat 252; Schiesspulver 253; Feuerwerkssätze 254; Kaliumnitrit, Kaliumphosphate 255; Kaliumkarbonat 256; Kaliumnatriumkarbonat 257; Wertbestimmung 257; Natriumkarbonatgehalt 258; Gewichtsanalyse, Massanalyse, Alkalimetrie 258; Acidimetrie 259; Normalsäure 259; Kaliumbikarbonat 259; Kaliumsilikat 260; Wasserglas 260; Wasserglasmalerei (Stereochromie) 261; Eierkonservierung 261; weitere Verwendungen 261; Kieselfeuchtigkeit 262; Kaliumhydrosulfid, Kaliumsulfid 262; Kaliumverbindungen 263; Spektralanalyse 263.
Rubidium 264
Caesium 265
Natrium 265
Vorkommen, Bedeutung, Herstellung, Eigenschaften 265; Natriumsuboxyd, Natriumoxyd 266; Eisenkarbid 266; Natriumhydroxyd 267; Natronlauge 267; Soda, kaustische 267; Natronlauge, Gehaltstabelle 268; Natriumsuperoxyd 268; Bleichen damit, Oxygenpulver 269; Natriumchlorid 269; Natriumbromid,

Seite

Natriumjodid, Natriumchlorat, Natriumhypochlorit 271; Natriumsulfat 272; Natriumbisulfat 272; Natriumsulfit, Natrium-di-meta-pyrosulfit, Natriumbisulfit 273; Natriumthiosulfat 274; Anwendung in der Photographie 274; Natriumkarbonat 275; Gehaltsbestimmung 277; Preisvergleichung 277; Natriumbikarbonat 278; Moussierende Getränke 278; Backpulver 279; Natriumnitrat 279; Natriumnitrit 280; Natriumphosphate 280, 281; Natriumammoniumphosphat 281; Natriumarsenat 281; Natriumpyroantimoniat 281; Natriumborat 281; Natriumsulfid, Natriumhydrosulfid, Natriumsilikat 282; Natriumsalze 283.

Ammonium 283

Ammoniumchlorid 284; Leclanché-Element 285; Ammoniumbromid, Ammoniumjodid 285; Ammoniumfluorid, Ammoniumrhodanid, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat 286; Ammoniumpersulfat, Ammoniumkarbonat 287; Ammoniumsulfid, Ammoniumhydrosulfid 288; Ammoniumphosphat 289; Ammoniumverbindungen 289.

Lithium 289

2. Gruppe der alkalischen Erdmetalle 290

Calcium 290

Calciumoxyd 291; Kalkbrennen 291; Calciumhydroxyd 292; Herstellung von Kalkbrei für Mörtel 292; Kalkmalerei 293; Freskomalerei, Bausand, Luftmörtel 293; Mauersalpeter 294; Wassermörtel, Cement, Mergel 294; Silikatanstrichfarben 295; Beton u. s. w.; Calciumkarbonat 296; Kalksteine, Kreide, Lithographie 297; Calciumsulfat (Gips) 298; Gipsguss, Stuck u. s. w.; Gipsguss, Härten u. s. w. 299; Calciumchlorid 299; Calciumbromid, Calciumjodid, Calciumfluorid 300; Calciumhypochlorit, Chlorkalk, Wertbestimmung 301; Bleichen damit 302; Calciumnitrat 303; Calciumphosphate 303; Mineralphosphate, Guanophosphate, Knochenphosphate, Superphosphate u. s. w. 303—304; Handelsdünger 305; Bodenerschöpfung durch die Ernten 305; Calciumhypophosphit 305; Phosphorcalcium, Calciumsulfide 306; Calciumsilikate und deren Doppelverbindungen, Glas, verschiedene Arten der Gläser 307; Spiegelfabrikation 308; Glasmalerei, Glasfarben u. s. w. 310; Calciumkarbid 311; Calciumverbindungen 311.

Baryum 311

Baryumoxyd, Baryumhydroxyd, Baryumsuperoxyd 312, Baryumsuperoxydhydrat, Baryumchlorid, Baryumcyanid 313; Baryumnitrat, Baryumkarbonat, Baryumchlorat, Baryumsulfid 314; Baryumsulfat 315.

Strontium 316

Strontiumoxyd, Strontiumhydroxyd, Strontiumchlorid, Strontiumkarbonat, Strontiumsulfat 316; Strontiumnitrat, Unterscheidung der alkalischen Erden 317.

3. Gruppe des Magnesiums 317

Magnesium 317

Magnesiumoxyd 319; Magnesiumhydroxyd 319; Magnesiumsuperoxydhydrat, Magnesiumkarbonat, basische Magnesiumkarbonate 320; Einfluss der Herstellungsart auf die physikalischen Eigenschaften der Körper, Magnesiumdoppelsalze, Magnesiumhypochlorit, Magnesiumchlorid, Magnesiumammoniumchlorid 321; Magnesiacement, Magnesiumsulfat, Konstitutions- und Krystallisationswasser 322; Flammenschutzmittel, Magnesiumphosphate, Magnesiumsilikate 323; Magnesiumsalze, Reaktionen 324.

4. Gruppe der Erdmetalle 324

Aluminium 324

Aluminiumlegierungen 326; mechanische Bearbeitung 326; Verhalten zu Wasser und Getränken 327; Schmelzen, Giessen, Löten, Beizen, Färben, Metallniederschläge darauf 328; Aluminiumchlorid, Karbonisieren, Aluminiumoxyd 329; Aluminium-

Seite

hydroxyd, Lackfarben, Beizen in der Färberei 330; Aluminate, Aluminiumhypochlorit, Aluminiumthiosulfat, Aluminiumsulfit, Aluminiumsulfat 331; Alaune 332; Aluminiumkaliumsulfat (Alaun) 333; Färberei 334; Aluminiumfluoridnatrium (Kryolith) 334; Aluminiumsulfid, Aluminiumsilikate (Thone) 335; Pyrometer 336; technisch verwertete Thone, Zusammensetzung einiger Ocker 337; Ultramarin 338; Thonwaren 338; Boden- und Ackererde 340; künstliche Steine und Bausteine, natürliche Steine 342; Aluminiumverbindungen, Reaktionen 343.

Beryllium 343

Scandium 343

Yttrium 343

Lanthan 343

Cerium, Auer's Gasglühlicht 344

Ytterbium, Terbium 344

Didym, Erbium, Samarium, Holmium, Thulium . . 344

B. Schwer-Metalle 345

Allgemeines 345; Einteilungen 346; Eigenschaften 347; einiges über die technische Handhabung (Schmelzen, Giessen u. s. w.)

1. Leicht schmelzbare Schwer-Metalle . . 349

Zink 349; Oberflächenveredlung 352; Zinkblech, Verwendungen, Zerstörungen, Ursachen, Zinkguss 352; Verwendungen, Gesundheitsschädlichkeit, Reichsgesetz 353; Zinklegierungen, Zinkoxyd 353; Zinkhydroxyd, Zinkkarbonat, Zinkchlorid 354; Zinkcyanid, Zinksulfat, Zinkhypochlorit 355; Zinksulfid, Zinksilikat, Zinkchromat, Chromgelb, Zinkverbindungen, Reaktionen 356.

Cadmium 356

Cadmiumlegierungen, Cadmiumchlorid, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid 357; Cadmiumsulfat 357; Cadmiumoxyd, Cadmiumhydroxyd 358; Cadmiumsulfid, Cadmiumgelb, Cadmiumchromat 358; Cadmiumverbindungen, Reaktionen 358; cadmiumhaltige Farben 359.

Quecksilber 359

Amalgame 360, 361; Quecksilberchlorür 362; Quecksilberjodür, Quecksilberoxydul, Mercuronitrat, Mercurosulfat 363; Mercurosulfid, Quecksilberchlorid, Mercuriammoniumchlorid, Mercurijodid 364; Quecksilbercyanid, Quecksilberrhodanid, Mercurioxyd 365; Mercurinitrat, Mercurisulfat, Mercurisulfid 366; Quecksilberverbindungen, Reaktionen 367; Gesundheitsschädlichkeit 368.

Gallium, Indium, Thallium 368

Blei 369

Handelssorten 371; Bleilegierungen, Bleioxyd 372; Bleihydroxyd 373; Mennige, Bleisuperoxyd 373; Accumulatoren 374; Bleichlorid, Bleijodid, Bleinitrat, Bleikarbonate 375; Bleiweiss 376; Maler-, Anstrich-, Deck- oder Körperfarben 377; Bleisulfat, antimonsaures Bleioxyd, chromsaures Bleioxyd, Chromgelb, Bleisilikate 378; Bleisulfid, bleihaltige Farben und Legierungen, Gesetz, Bleiverbindungen, Reaktionen 379.

Zinn 380

Zinnlegierungen 381; Zinnoxydul, Zinndichlorid 383; Zinnsulfür, Zinntetrachlorid 384; Zinnoxyd, Zinnsäure, Metazinnsäure, Zinndisulfid 385; zinnhaltige Farben, Zinnverbindungen, Reaktionen, Verzinnen 386.

Wismuth 387

Wismuthlegierungen 387; Wismuthoxydul, Wismuthoxyd 388; Wismuthhydroxyd, Wismuthchlorid, Wismuthoxychlorid, Wismuthjodid, Wismuthnitrat 389; Wismuthsäure, Wismuthsulfid, Wismuthverbindungen, Reaktionen 390.

Germanium 391

Seite

2. Schwerer schmelzbare Schwer-Metalle . 391

Kupfer 391
Metallurgie, Elektrometallurgie 393; Kupferlegierungen 396; Hilfsmittel zur Bearbeitung von Kupfer 399; kupferhaltige Farben, Messing, Bronze 400; Bronzefarben, Kupferaluminiumlegierungen, Kupferwasserstoff, Kupfersuboxyd, Kupferchlorür 401; Kupferjodür, Kupfersulfür, Kupfercyanür, Kupfercyanid, Kupferrhodanür 402; Kupferoxydul, Kupferchlorid, Kupferbromid 403; Kupferhydroxyd, Kupferoxyd, Kupfersulfat 404; Galvanoplastik und Galvanostegie, galvanische Elemente 406; Kupferkarbonate, Kupferarsenit 408; Kupfernitrat, Kupfersulfid, Phosphorkupfer, kieselsaures Kupfer, Kupferverbindungen, Reaktionen 409.

Silber 410
Silberlegierungen 413; Versilberung, Erkennung u. s. w. 413; Absilbern 414; Silberoxyd, Silberchlorid 415; Silberbromid, Silberjodid 416; Photographie 416; Silbercyanid, galvanisches Silberbad 418; Silberrhodanid, Silbernitrat 419; Silbersulfat, Silbersulfid, Versilberung 420; Silberrückstände, Silberverbindungen, Reaktionen 421.

Gold 421
Goldlegierungen 424; Gold, Oberflächenbearbeitung, Goldüberzug, Erkennung 425; Goldlegierungen, Strichprobe 425; Vergoldungen, Erkennung und Unterscheidung 426; Goldoxyd 426; Goldsulfid, Goldchlorid, Goldchlorür 427; Goldoxydul, Goldcyanür, Vergoldungen, Glanzgold 428; Goldverbindungen, Reaktionen 429.

3. Strengflüssige Schwer-Metalle . . 429

Chrom 429
Chromchlorür, Chromchlorid, Chromohydroxyd, Chromihydroxyd, Chromoxyd 430; Chromgrün, Chromisulfat, Chromalaun 431; Chromsäure, Chromsäurelösung für galv. Elemente 432; Polychromsäure, Kaliumbichromat, Kaliumchromat 433; Natriumbichromat, Chromverbindungen, Reaktionen 434; chromhaltige Farben 434.

Wolfram und dessen Verbindungen 434

Molybdän und dessen Verbindungen 335

Uran und dessen Verbindungen 436
Elektrischer Ofen 437; uranhaltige Farben 438.

Mangan 438
Legierungen 438; Manganoxydul, Manganohydroxyd, Manganochlorid, Manganosulfat 439; Mangankarbonat, Mangansulfür, Manganborat, Manganoxyd, Manganoxydhydrat, Manganoxyduloxyd 440; Mangandioxyd 441; Mangansäure und Übermangansäure, Kaliumpermanganat 442; Bleichen 443; Manganverbindungen, Reaktionen 443.

Nickel 443
Legierungen 444; Nickelchlorür, Nickelcyanür, Nickelhydroxyd, Nickelsulfat, Nickelammoniumsulfat, Vernickelung, Nickelsulfür 445; Nickeloxyd, Nickelihydroxyd, Nickelkarbonyl, Nickelverbindungen, Reaktionen 446.

Kobalt 446
Kobaltchlorür, Kobaltcyanür, Kobaltohydroxyd, Kobaltosulfat, Verkobalten, Kobaltnitrat 447; Kobaltsulfür, Kobaltsilikate und Kobaltfarben, Kobaltikaliumnitrit, Kobaltoxyd, Kobaltihydroxyd 448; Kobaltverbindungen, Reaktionen 449.

Eisen 449
Vorkommen, Bedeutung fürs Leben 449—450; technisch verwertete Eisensorten 451—458 (Tabelle 459); Rostbildung und Rostschutz 453—454; Eisenlegierungen 458; Eisenoxydul 460;

Seite

Eisenchlorür, Eisenjodür 460; Eisensulfat, Eisenkarbonat 461; Eisenphosphat, Eisensulfür, Eisenoxyd, Eisenhydroxyd 462; Eisenchlorid, Ferrinitrat, Ferrisulfat 463; Ferriphosphat, Ferrisulfid, Eisensäure, Kaliumferrocyanid 464; Ferrocyanide des Eisens 465; Kaliumferricyanid, Ferricyanide des Eisens, Eisenverbindungen des Eisens 466.

Platin 467

Legierungen, Verbindungen 469—471.

Schwere Platin-Metalle 471

Iridium 471

Osmium 472

Leichte Platin-Metalle 472

Palladium 472

Rhodium 473

Ruthenium 473

Sachregister.

A.

Abdampfen 74.
Abortgruben, Desinfektion 134.
— Gefahr beim Räumen, s. Schwefelwasserstoff 133.
Abraumsalze, Stassfurter 106.
Absilbern 414.
Absorption 75.
Absorptionen 102.
Abwasser 80, 84.
— Reinigung 85.
Abzüge 166.
Accumulatoren 374.
Accumulatorenschwefelsäure 146.
Acetylen 205.
— Beleuchtung 206.
Achat 230.
Acidimetrie 259.
Ackerboden 305, 341.
Ackererde 340.
Ackerkrumme 340.
Adsorption 76.
Ägyptisches Blau 409.
Äquivalentgewichte 21.
Äther 4.
Ätherhypothese 4.
Äthylen 207.
Ätzbaryt 312.
Ätzflüssigkeit der Lithographie 297.
Ätzkali 242.
Ätzkalk 291.
Ätznatron 267.
Ätz-Strontian 316.
Ätzungen mit anorganischen Säuren 144.
Affinität 8.
Aggregatzustände 5.
Alabasterglas 310.
Alaun 333.
— gebrannter 334.
— konzentrierter 331.
— römischer 333.
Alaune 333.
Alaunmehl 333.
Alaunsteine 333.
Albit 335.
Albolith 322.
Alfenide 396.
Algarothpulver 191.
Alkali-Kalksilikate 307.
Alkalimetalle 239.
Alkalimetrie 258.
Alkalische Erden, Unterschied von Alkalien 317.
Allotropie 15, 52.
Allotrope Körper 15.
Alpaka 396.
Aluminate 331.
Aluminium 324, 455.
— Ätzen 328.
Alumuniumbronze 396.
Aluminium, Amalgamierung 328.
Aluminiumchlorid 328.
Aluminiumbleiglasglasur 339.
Aluminiumhydroxyd 330.
Aluminiumhypochlorit 331.
Aluminiumkaliumsulfat 333.
Aluminiumlegierungen 326.
Aluminium, Löten 328.
Aluminiummessing 396, 401.
Aluminiummetallniederschläge 328.
Aluminium mit Gold 326.
— mit Nickel 327.
— mit Silber 327.
Aluminiumnatriumfluorid 334.
Aluminiumoxyd 329.
Aluminium, Schmelzen 328.
— schwarze Zeichnungen 328.
— schwefligsaures 331.
— schwefelsaures 331.
Aluminiumsilber 326.
Aluminiumsilikate 335.
Aluminiumsulfat 331.
Aluminiumsulfid 335.
Aluminiumthiosulfat 331.
Aluminium, Verkupferung 328.
Aluminiumzink 326.

Alunit 332.
Amalgam für Elektrisiermaschinen 361.
— für Glaskugeln 361.
— für Metallkitt 361.
— für Spiegel 361.
Amalgamationsflüssigkeit 364.
Amalgame 238, 360, 361.
Amalgamiersalz 363.
Amberger Gelb 338.
Amethyst 230.
Amid 159.
Ammoniak 154.
Ammoniakalaun 334.
Ammoniak als Düngmittel 154.
Ammoniak, flüssiges 156.
Ammoniak, Gehaltstabelle 157.
Ammoniak als Reinigungsmittel 158.
— als Lösungsmittel 159.
Ammoniaksodaprozess 276.
Ammoniak als Stickstoffquelle der Pflanzen 154.
Ammoniak-Versand 157.
Ammonium 158, 283, 285.
Ammoniumbromid 285.
Ammoniumkarbonat 287.
Ammoniumchlorid 284.
Ammoniumhydrosulfid 288.
Ammoniumfluorid 286.
Ammoniumjodid 285.
Ammonium, kohlensaures 287.
— saures kohlensaures 287.
— karbaminsaures 287.
Ammoniumnitrat 286.
Ammoniumpersulfat 287.
Ammoniumphosphate 289.
Ammoniumrhodanid 286.
Ammonium, salpetersaures 286.
Ammoniumsalze 158.
— als wichtige Stickstoffquelle 159.
Ammonium, schwefelsaures 286.
Ammoniumsulfat 286.
Ammoniumsulfid 288.
Ammonium, überschwefelsaures 287.
Ammoniumverbindungen, Reaktionen 289.
Amorphe Körper 7, 78.
Ampère 375.
Amygdalin 226.
Analine 298.
Analyse 17, 45.
— volumetrische 258.
Anguss 339.
Anhydrid 298.
Anilinschwarzdruck 409.
Anion 65.
Anlassen 453.
Anlauffarben 401, 458.
— s. auch bei Kupfer u. Messing 395.
Anode 65.
Anstrichfarben 377.
Anstrich, flammensicherer 300.
Anthion 287.
Anthracit 200.
Anthracit, vanadinhaltiger 194.
Antidotum arsenici 186.
Antimon 189.
Antimonbutter 191.
Antimonchlorid 190.
Antimonchlorür 190.
Antimonflecken 184.
Antimonglanz 192.
Antimonhaltige Farben u. s. w., Reichsgesetz 193.
Antimonige Säure 191.
Antimonium crudum 189.
Antimonlegierungen 190.
Antimonpentachlorid 191.
Antimonpentasulfid 193.
Antimonpentoxyd 192.
Antimonperchlorid 191.
Antimonoxyd 191.
Antimonoxychlorid 191.
Antimonoxydhydrat 191.
Antimonoxydlack 190.
Antimonoxysulfid 193.
— als Farbe 193.
Antimonsäure 192.
Antimonsäureanhydrid 192.
Antimonsaures Antimonyl 192.
Antimon, schweisstreibendes 193.
Antimonsulfat 189, 191.
Antimontetroxyd 192.
Antimontrichlorid 190.
Antimontrisulfid 192.
Antimonwasserstoff 190.
Antimonyl 191.
Anzünden 43.
Apatite 303.
Aräometer 115.
Aräometergrade (Reduktion) 116.
Arbeitsvorrat 5.
d'Arcet-Metall 388.
Argentan 397.
Argentin 382.
Argentine 381.
Argentinmetall 382.
Argon 94.
Argyrodit 391.
Arragonit 296.
Arsen 181.
Arsenate 187.
Arsenblüte 181.
Arsendisulfid 188.
Arsenflecken 183.
Arsenglas, weisses 185
Arsenglyzerin 186.
Arsenhaltige Farben, Reichsgesetz 182.
Arsenige Säure 185.
— als Konservierungsmittel 186.
— Modifikationen 186.
Arsenik 181.
Arsenikesser 186.
Arsenikvergiftung, Gegenmittel 186.
Arsenik, weisser 185.
Arsenite 186.
Arsenkies 181.

Arsenlegierungen 182.
Arsen, Modifikationen 182.
Arsenpentasulfid 188.
Arsenpentoxyd 187.
Arsen, rotes 188.
Arsensäure 187.
Arsensäureanhydrid 187.
Arsensilber 184.
Arsenspiegel 183.
Arsenstahl 182.
Arsensulfosäure 188.
Arsentribromid 185.
Arsentrichlorid 185.
Arsentrioxyd 185.
Arsentrisulfid 188.
Arsenwasserstoff 183.
— fester 184.
Asbest 318, 323, 472.
Aschen 44.
Asepsis 100.
Assimilation 211.
Atmosphäre 13.
Atmosphären 74.
Atome 8.
Atomgewichte 20.
Atomigkeit 21.
Atomwärme 25.
Atmung 33, 49.
Atmungsprozess der Pflanzen 212.
— der Tiere 212.
Atmung, Luftmenge bei der 97.
Attakamit 392.
Auer'sches Gasglühlicht, 216, 234, 235, 344.
Aufschliessen 231.
Auripigment 188.
Ausatmung 49.
Ausatmungsluft,Zusammensetzung 98.
Ausdehnungscoëfficient 71, 93.
Ausdehnung der Körper 71.
Ausfrieren 77, 146.
Ausschleudern 146.
Austernschalen 298.
Autoklaven 74.
Aventurin 310.
Azot 90.
Azulmsäure 224.

B.

Bachwasser 79.
Backpulver 279, 288.
Bakterien 48, 99.
— anäerbiotische 33.
Balmain'sche Leuchtfarbe 306.
Baryt 312.
— s. Baryum.
Barythydrat 312.
Barytwasser 312.
Barytweiss 315.
Baryum 311.
Baryumchlorat 314.
Baryumchlorid 313
Baryum chlorsaures 314.
Baryumcyanid 313.
Baryumhydroxyd 312.
Baryumhyperoxyd 312.
Baryumkarbonat 314.
Baryum kohlensaures 314.
Baryumnitrat 314.
Baryumoxyd 312.
Baryumperoxyd 312.
Baryumplatincyanür 471.
Baryum, salpetersaures 314.
Baryum, schwefelsaures 315.
Baryumsulfat 315
Baryumsulfid 314.
Baryumsuperoxyd 312.
Baryumsuperoxydhydrat 313.
Baryumverbindungen, Reaktionen 315.
Basalt 342.
Basen 45.
Baumaterialien, Prüfung derselben 342.
Bausand 293.
Bausteine 342.
— Konservierung, Härtung 230.
Beauxit 330,
Beinglas 310.
Beinschwarz 202.
Beizen, antimonhaltige in Kleidern u. s. w. 190.
— der Gewebe 330.
Beleuchtung 215.
Bergblau 408.
Bergkrystall 230,
Bengalische Feuer 249.
Berlinerblau 465.
— lösliches 465.
Beryll 343.
Beryllium 343.
Berylliumaluminat 331.
Bessemer Verfahren 456.
Beton 295, 342.
Bettendorf's Arsenprobe 384.
Biderymetall 397.
Bikarbonate 209.
Bimstein 294.
Bisquitporzellan 340.
Bistererde 319.
Bittermandelwasser 226.
Bittersalz 318, 322.
Bitterwasser 84, 318.
Blanc fixe 315.
Blasbalg 49.
Blattgold 397, 423.
Blattsilber 412.
Blausäure 225.
— Giftwirkung 225.
Blaustein 404.
Blauvitriol 404.
Blei 369.
— das Löten 371.
— des Handels 371.
Bleibaum 18.
Bleichlorid 375.

Bleiglanz 369.
Bleihydroxyd 373.
Bleihyperoxyd 373.
Bleijodid 375.
Bleikammerkrystalle 143.
Bleikammern 143.
Bleikarbonate 375.
Bleikomposition 372.
Bleilegierungen 372.
Blei, molybdänsaures 435.
Bleinitrat 375.
Bleioxyd 372.
— antimonsaures 378.
— chromsaures 378.
Bleioxydhydrat 373.
Bleiperoxyd 373.
Bleisulfat 378.
Bleisulfid 379.
Bleisuperoxyd 373.
Blei, salpetersaures 375.
— schwefelsaures 378.
Bleisilikate 378.
Bleivitriol 378.
Bleiweiss 376.
Blei, wolframsaures 434.
Bleichen, s. hydroschwefelige Säure.
— s. Hypochlorite und unterchlorige Säure.
— mit Kaliumpermanganat 443.
— Mitwirkung des Sauerstoffes 50.
— mit Wasserstoffsuperoxyd 88.
— s. Chlor.
— s. schweflige Säure 138.
— s. unterchlorigsaures Kalium 250.
— s. Wasserstoffsuperoxyd.
— von Schwämmen 443.
Bleichkalk 301.
Bleichmagnesia 321.
Bleichmittel 28, 442.
Bleichromat, neutrales 378.
Bleichsalz, Varentrappisches 355.
Bleichsoda 250.
Bleistiftfabrikation 198.
Blitzlicht 217, 318.
Blitzpulver 325.
Blut, arterielles, venöses 49, 212.
Blutlaugensalz, gelbes 464.
— rotes 466.
Blutstein 462.
Bodenanalyse 342.
Bodenerde 340.
Bodenluft 99, 341.
Bodenselbstreinigung 80.
Bolus 336.
— roter 336.
Bor 235.
Boracit 235.
Borate 237.
Borax 281.
Boraxglas 282.
Boraxperle 282.
Borchlorid 236.
Bordiamanten 236.
Borfluorid 236.
Borfluorwasserstoffsäure 236.
Borkohlenstoff 223.
Bor, Modifikationen 235, 236.
Boronatrocalcit 235.
Borsäure 236.
Borsäureanhydrid 236.
Bortrioxyd 236.
Borwasserstoff 236.
Brachfelder 305.
Braunerde 336.
Brauneisenerz 449.
Brauneisenstein 449.
Braunfärbung 443.
Braunkohlen 201.
— verschiedene Arten 201.
Braunstein 438.
— dessen Wert 441.
Brausepulver 278.
Bremerblau 408.
Brennmaterialien, Heizwerte 219.
Brennstoffe 217.
— Analyse 219.
Brennwertbestimmungen 219.
Briket 221.
Brillanten 197.
Britanniametall 190, 382.
Brokate 401.
Brom 106.
— als Desinfektionsmittel 107.
Bromate 126.
Bromammonium 285.
Bromcadmium 357.
Bromcalcium 300.
Bromchlorid 110.
Bromeisen 185.
Bromide 108.
Bromkalium 245.
Bromnatrium 271.
Bromsäure 126.
Bromsilber 416.
— Modifikationen 416.
Bromsilberemulsion 417.
Bromstickstoff 160.
Bromüre 107.
Bromwasser 106.
Bromwasserstoff 120.
Bronze 400.
Bronzefarben 401.
Bronze für Medaillen 401.
— für Münzen 401.
— moderne 401.
Bronzemetall, altes 391.
Bronze, Patinabildung 401.
Bronzieren 190.
Brünieren 191.
Brunnengeist 207.
Bunsenelement 375.
Buntkupfererz 392.

C.

(Siehe auch unter „K".)

Cadmium 356.
Cadmiumbromid 357.

Cadmiumchlorid 357.
Cadmiumchromat 358.
Cadmium, chromsaures 358.
Cadmiumgelb 358.
Cadmiumhydroxyd 358
Cadmiumjodid 357.
Cadmiumlegierungen 357.
Cadmiumoxyd 358.
Cadmiumsulfat 357.
Cadmiumsulfid 358.
Caesium und dessen Verbindungen 265.
Calcium 290, 455
Calcium-Aluminiumsilikate 295.
Calciumbikarbonat 297.
Calciumbromid 300
Calciumchlorid 299.
Calciumfluorid 300.
Calciumhydroxyd 292.
Calciumhydrosulfid 306.
Calciumhypochlorit 301.
Calciumhypophosphat 305.
Calciumjodid 300.
Calciumkarbid 205, 311.
Calciumkarbonat 296.
Calcium, kohlensaures 296.
Calciumnitrat 303.
Calciumoxyd 291.
Calciumphosphat, Bedeutung für das Leben 305.
Calciumphosphate 303—305.
Calcium, salpetersaures 303.
Calciumsilikate 307.
Calciumsulfhydrat 306.
Calciumsulfide 306.
Calcium, unterchlorigsaures 301.
— unterphosphorigsaures 305.
Calciumverbindungen, Reaktionen 311.
Caput mortuum 152, 462.
Carbonate 209.
Carborund 233.
Carnallit 240, 241, 318.
Casselmannsgrün 406.
Cellulose, Lösungsmittel 404.
Cemente 294, 295.
Cement, Härtung 230.
Cementkupfer 393.
Cementstahl 457.
Cementstein 342.
Cementverputz, Härten 261.
Cementwasser 404.
Cement, weisser 322.
Centralheizungen 220.
Cerit 343, 344.
Cerium 344.
Cerussit 369.
Chamäleon 442.
Chamottesteine, feuerfeste 339.
Chemie 8.
Chemische Arbeit 18.
Chemisch einfache Körper 9.
Chemische Elemente 9.
Chemische Energie 8.
Chemische Formeln 22, 24.
Chemische Prozesse 7, 18.
Chemische Grundstoffe 9.
Chemische Harmonika 62.
Chemische Produkte 103.
Chemische Reaktion 18.
Chemische Teilung 8.
Chemische Verbindungen 9, 18.
— Gewichtsverhältnisse 17.
— Vorgänge bei denselben 17.
Chemische Verwandtschaft 8.
Chemische Wäschereien 158.
Chemische Zerlegung 20
Chemische Zersetzung 20.
Chilisalpeter 279.
Chinasilber 397.
Chlor 100.
Chloraluminium 329.
Chlor als Bleichmittel — Desinfektionsmittel 105.
Chlorammonium 284.
Chlorarsen 185.
Chlorate 125.
Chlorbaryum 313.
Chlorblei 375.
Chlorcadmium 357.
Chlorcalcium 299.
Chlordarstellung, Berechnung 103.
Chlordioxyd 125.
Chlor, flüssiges 103.
Chlorgold 427.
Chloride 104, 119.
Chlorieren 105.
Chlorige Säure 124.
Chlorit 323.
Chlorkalium 244.
Chlorkalk 301.
Chlorkalk, Bleichen damit 302.
Chlorkalk, Grädigkeit 302.
Chlorknallgas 104.
Chlorkohlenstoff 223.
Chlormagnesia 321.
Chlormagnesium 321.
Chlormonoxyd 123.
Chlornickel 445.
Chlorophyll 211-212.
Chlorperoxyd 125.
Chlorquecksilber, einfach 362.
Chlorsäure 125.
Chlorschwefel 135.
Chlorsilber 415.
Chlorsilber, Modifikationen 415.
Chlorstickstoff 160.
Chlorstrontium 316.
Chlortetroxyd 125.
Chlortrioxyd 124.
Chlorüberträger 105.
Chlorverbindungen 104.
Chlorwasser 101.
Chlorwasserstoff, Bildungswärme 112.
Chlorwasserstoff 111.
Chlorwasserstoffsäure 113.
Chlorzink 354.

Christofle 397.
Chrom 429.
Chromalaun 431.
Chromaventuringlas 310.
Chromchlorid 430.
Chromchlorür 430.
Chromeisenstein 429.
Chromgrün 431.
Chromihydroxyd 430.
Chromisulfat 431.
Chromohydroxyd 430.
Chromoxyd 430.
Chromoxydhydrat 430.
Chromoxydulhydrat 430.
Chromoxyd, schwefelsaures 431.
Chromrot 378.
Chromsäure 432.
Chromsäureanhydrid 432.
Chromsäurebatterien 432.
Chromsäure-Element 407.
Chromsäure-Elemente, Prozess 433.
Chromstahl 453.
Chromtrioxyd 432
Chromzinnober 378.
Chrysoberyll 331.
Chrysochalk 397.
Chrysopras 231.
Citrin 230.
Clichémetall 357, 388.
Cölestin 316.
Colloïde 76, 231.
Columbit 194.
Congopapier 355.
Conservenbüchsen 379.
Conservesalze, borsäurehaltige 237.
Conservieren 48.
Constitutionsformeln 22.
Contaktprozesse 47.
Conversionssalpeter 253.
Coprolithe 303.
Corallen 298.
Crommwell'sche Flüssigkeit 321.
Cupriammoniumsulfat 405.
Cuprokaliumcyanid 402.
Cupromangan 397, 438.
Curcumapapier, Tinktur 45.
Cyan 224.
Cyanbaryum 313, 420.
Cyangold 428.
Cyanide 226.
Cyankalium 245.
— Giftwirkung, Gegenmittel 246.
— Handelssorten 246.
Cyannatrium 246.
Cyannickel 445.
Cyanquecksilber 365.
Cyansilber 418.
Cyanwasserstoffsäure 225.
Cyanzink 355.

D.

Daguerrotypie 417.
Dämpfe, Spannkraft 73.
Dampfdichte 21.
Dampfdruck 6.
Dampfheizung 73.
Dampfkesselexplosion 72.
Daniellelement 375, 407.
Dasimeter 220.
Davy'sche Sicherheitslampe 43.
Deaconprozess 101.
Decrepitationswasser 76.
Deckfarben 377.
Deckgrün 408.
Dekantieren 80.
Deltametall 397.
Densimeter 115.
Depilatorium 314.
Depolarisation 167.
Depolisatoren 407.
Depression 97.
Desinfektion von Abortgruben 134.
Desodorisation 105.
Desoxydation 44.
Destillation 66.
Destillation, fraktionierte 66.
Destillation, trockene 155, 199.
Dextrinleim 282.
Dialyse 231.
Diamant 197.
— amorphe 197.
Diamant-Bort 197.
Diamantbronze 396.
Diamid 159.
Diaspor 330.
Dicyan 224.
Didym 344.
Diffusion der Gase 62.
Dimorphismus 78.
Diphenylamin 168.
Direkte Reaktionen 19.
Disgregieren 77.
Dischwefelsäure 151.
Dissociation 66, 107.
Dissociationstheorie 408.
Dithionige Säure 153.
Dithionsäure 153.
Dochtimprägnation 237.
Döberreiner, Zündmaschine 61.
Dolomit 296, 318, 342.
Doppelhydrosilikate 455.
Doppelspath 296.
Doppelwasserglas 261.
Dowsongas 59.
Drahtglas 308.
Drummond'sches Kalklicht 51.
Dualistische Theorie 244.
Düngergemische 304.
Düngemittel, künstliche 158.
Düngung 303, 341.

E.

Eau de Javelle 124, 250.
Eau de Labarraque 271.
Edelpatina 395.
Edelrost 395.

Edelsteine, künstliche 310.
Einatmungsluft, Zusammensetzung 98.
Eierkonservierung 261.
Einfache Körper 9.
Einfache Wahlverwandtschaft 18.
Einpöckeln 255.
Einsalzen 271.
Eis 69, 70.
Eisbereitung 85.
Eis, künstliches 75.
Eismaschinen von Carré und Linde 156.
Eispunkt 71.
Eisen 449.
Eisenammoniakalaun 463.
Eisen, Bedeutung fürs Leben 450.
Eisenchlorid 463.
Eisenchlorür 460.
Eisenerzeugung 451.
Eisenfeile 458
Eisen gegen Rost zu schützen 454.
Eisengegenstände, verzinnte 454, 455.
— verzinkte 454, 455.
Eisenglanz 449, 462.
Eisen, halbiertes 452.
Eisenhammerschlag 460.
Eisen, homogenes 456.
Eisenhydroxyd 462.
Eisenjodür 460.
Eisenkarbid 266, 452.
Eisenkarbonat 461.
Eisenkarbonat, zuckerhaltig 461.
Eisenkies 449.
Eisen, Kohlenstoffarten 458.
Eisenmennige 373, 462.
Eisennickellegierungen 458.
Eisenoxyd 462.
Eisenoxyd, salpetersaures 463.
Eisenoxydul 460.
Eisenoxydul, kohlensaures 461.
Eisenoxyduloxyd 449, 460.
Eisenoxydul, phosphorsaures 462.
Eisenoxydul, schwefelsaures 460.
Eisenoxydul, wolframsaures 434.
Eisen, passiver Zustand 441.
Eisenpulver 458
Eisen, pyrophorisches 450.
Eisen, reduziertes 450.
Eisen, schmiedbares 451, 455.
Eisenschwarz 190, 193
Eisen, schwarzfärben 409.
Eisensäure 464.
Eisenspat 449.
Eisensulfat 460.
Eisensulfür 462.
Eisen, technisch verwertetes, Tabelle 459.
Eisenvitriol 460.
Eisenzucker, löslicher 463.
Eka-Aluminium 368
Elektrische Dissociation 21.
Elektrische Energie 8.
Elektrisches Licht 217.
Elektrischer Ofen 437.
Elektrischer Strom, Wirkung auf chemische Verbindungen 65.
Elektricität 4.
Elektroden 65.
Elektrolyse 407.
Elektrolyse der Metallsalze 238.
Elektrolyse des Wassers 64.
Elektrolyt 65.
Elektro-metallurgische Prozesse 393.
Elektromotorische Kraft, Einheit derselben 375.
Elementare Körper 9.
Elemente, chemische, Vorkommen 10, Tabelle 11, 13.
Elemente, galvanische 406.
Elemente organische 11.
Elfenbeinmassen 355.
Elfenbeinschwarz 202.
Email 310, 340.
Empirische Formeln 22.
Endosmose 231.
Endothermische Reaktionen 19.
Energie 4.
Energie, chemisch-potenzielle 353.
Energie, dynamo-elektrische 353.
Erhaltung der Energie 16.
Energieformen 16.
Energie, mechanische 4.
Energiewechsel 213
Entglasung 309.
Enthaarungsmittel 188, 307.
Entkletten der Wolle 329.
Entleuchtung 216.
Entwässern 76.
Entzinnen von Weissblech 386.
Entzündungstemperatur 43.
Erbium 344.
Erdalkalien, Unterschiede 317.
Erdfarben 336, 377.
Erdmetalle, alkalische 290.
Erdoberfläche, Elemente derselben 13, 14.
Erhaltung der Substanz 10
Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen 24.
Ernten, Bodenerschöpfung dadurch 305.
Erstarren 7.
Erze 345.
Essgeschirre 379.
Euxenit 343.
Exikatoren 79.
Exosmose 232.
Exothermische Reaktionen 19.
Expansivkraft 5.
Extinkteure 279.

F.

Fällung 119.
Färben von Holz 443.
Färbung der Theekessel 396.

Fäulnis 99, 154.
— Bedingungen 99.
Fahlerze 359.
Farben 377.
— antimonhaltige,Reichsgesetz 193.
— arsenhaltige, Reichsgesetz 182.
— baryumhaltige 311.
— bleihaltige 379.
— cadmiumhaltige 359.
— kupferhaltige 400.
— schwarze 202.
Farblacke 330.
Fayence 340.
Federalaun 323.
Feingold 422.
Feldspat 335.
Fensterglas 307.
Fermente 99.
Ferrichlorid 463.
Ferricyanide des Eisens 466.
Ferrinitrat 463.
Ferrioxychlorid 463.
Ferrioxyd 462.
Ferriphosphat 464.
Ferrisulfat 463.
Ferrisulfid 464.
Ferroaluminium 458.
Ferrochlorid 460.
Ferrocyanide des Eisens 465.
Ferrocyankalium 464.
Ferrocyankupfer 464.
Ferrojodid 460.
Ferrokarbonat 461.
Ferromangan 438, 458.
Ferrooxyd 460.
Ferrophosphat 462.
Ferrosulfat 460.
Ferrosulfid 462.
Ferrovanad 194.
Feste Körper 6.
Feuchtigkeit, relative, der Luft 96.
Feuerlöschen 44.
Feuerlöschflüssigkeiten 282.
Feuerluft 41.
Feuerschutzmittel 44, 237.
Feuerungen, industrielle 221.
— rauchfreie 220.
— rauchlose 200.
Feuervergoldung, Unterscheidung von der galvanischen Vergoldung 426.
Feuerversilberung 420.
Flamme 215, 216.
Flammen, bengalische 249.
— grüne 237.
— weisse 188.
Flammenschutzmittel für Gewebe 323.
Fleckenwasser 159, 223.
Fleischextrakt 256.
Filtrieren 80.
Filtriermaterialien 81.
Fixiernatron 274.
Fixiersalz 274.
Fixierungswasserglas 261.
Fliegenstein 181.
Fliessen 339.
Flintglas 307.
Fluate 230.
Flugruss 221.
Fluor 109.
Fluorammonium 286.
— saures 286.
Fluorcalcium 300.
Fluorit 300.
Fluorjod 110.
Fluorkalium 245.
Fluorsilicium 229.
Fluorwasserstoff 121.
Flüsse, Bewegung, Bedeutung 96.
Flüssigkeiten 6.
Flüssigkeitsmasse 379.
Flusseisen 455, 456.
Flussmittel 237.
Flusssäure 12.
— Verfahren nach Effront 123.
Fluss, schwarzer 255.
— weisser 255.
Flussspat 300.
Flussstahl 455, 456.
Flusswasser 79.
Frankfurter Schwarz 202.
Freskomalerei 293.
Frischprozesse 455.

G.

Gadolinit 343.
Gährungspilze 99.
Gallium 368.
Galmei, edle 349.
Galvanische Elemente 406.
Galvanochromie 373.
Galvanographit 199.
Galvanoplastik 406.
Galvanostegie 406.
Garnierit 444.
Gase, Arbeiten damit, Waschen, Trocknen, Sammeln u. s. w. 5, 55 u. f.
Gasapparate 35, 37, 38.
Gasdichte, Bestimmung 40.
Gase, Ausdehnungscoëfficient 93.
Gasentwicklungen, Vorsicht 102.
Gase, giftige, Schutzvorrichtung 166.
Gase, Leuchten derselben 215.
— Messen 93.
Gasglühlicht, Auer'sches 344.
Gaskohle 203.
Gasleitungsverbindungen, dichte Herstellung 102.
Gasometer 35.
Gaswage 220.
Gaswasser 155, 284.
Gattieren 453.
Gay-Lussac-Turm 143.
Gebirge, Verwitterung 210.
Gebläse 49.

Gefrieren 76.
— des Wassers, Wirkungen 70.
Gefrierpunkterniedrigung 77.
Gefriersalz 287.
Gelbbleierz 435.
Gelbbrennen 400.
Gelberde 336.
Gelbfeuer 254.
Gelbglas 188.
Gelbguss 397, 400.
Gemüsekonserven, Kupfergehalt 400.
Generator 215.
Generatorgas 215.
Genueserweiss 377.
Gerbstahl 457.
Germanium 391.
Geschützbronze 397.
Gesättigte Verbindungen 21.
Gesetz von Avogadro 6.
Gewebsatmung 213.
Gewerbehygiene 98.
Gewichtsanalyse 258.
Gewitterregen 79, 86.
Gips 298, 342.
Gipsbeton 298, 342.
Gipsdielen 299.
Gipsguss 298, 299.
Gipshärte 82.
Gipshärten 312 231.
Gipsmörtel 298.
Glas 307.
— Färben desselben 310.
Glasätzen 122.
Gläser 307.
— braune 309.
— optische 307.
— widerstandsfähig, für chem. Gebrauch, Zusammensetzung 309.
Glasgalle 307.
Glasmalerei 310.
Glasperlen 311.
Glaspolitur 466.
Glasur 338.
Glasurmasse 339.
Glasversilberung 420.
Glaswolle 308.
Glanzbrennen 400.
Glanzgold 428.
Glanzkobalt 446.
Glanzruss 221.
Glaubersalz 252.
Gleichgewicht, labiles 5.
— stabiles 5.
Gletschereis 70.
Glimmerschiefer 342.
Glockenmetall 397.
Glockenspeise 397.
Glover-Turm 143.
Glühspan 395.
Glühwachs, gelbes 424.
— rotes 424.
Glycium 343.
Gneis 342.
Gold 421.
Goldähnliche Legierung 397
— Legierungen 425.
Goldamalgam 361.
Goldbäder, galvanische 428.
Goldbronze 397.
Goldchlorid 427.
Goldchlorür 427.
Golchrist-Verfahren 457.
Goldcyanür 428
Goldgehalt, annähernde Bestimmung 425.
Goldlegierungen 424.
— für Zahnärzte 424.
Gold, Mattieren 425.
— mosaisches 397.
— Oberflächenbehandlung 425.
Goldoxyd 426.
Goldoxydul 428.
Goldplatinlegierungen 468.
Gold, Polieren 425.
Goldproduktion 412.
Goldpulver 422.
Goldpurpurglas 310.
Gold, Reinigen beim Umschmelzen 425.
— Scheidung von Silber 414.
Goldschlaglote 425.
Goldschwefel 193.
Goldspiegel 308.
Goldsud 428.
Goldsulfid 427.
Goldüberzug auf Metalle 425.
Gold, Unterscheidung des echten 425.
Goldwaren, legierte 425.
Gradierwerke 270.
Granat 231.
Granit 342.
Graphit 198.
— gereinigter 198.
— im Eisen 452.
Graphitit 198.
Graphitoxyd 198.
Graphittiegel 199, 339.
Grauglut 215.
Grauspiessglanzerz 192.
Greenokit 357.
Grove's Zelle 407.
Grubengas 204.
Grünerde 336, 338.
Grundluft 99, 341.
Grundwasser 79, 341.
Guano 172, 304.
Guanophosphate 303.
Guignetgrün 431.
Gusseisen 451, 454, 458.
— galvanisch verkupfert 454.
— hämmerbar 453.
— Schutz gegen Rost 454.
Gussglas 308.
Guss, schmiedbar 453.
Gussstahl 457.
Guttzeit'sche Probe 184.

H.

Haarfärbemittel 421.
Hämatit 449.
Halbporzellan 339.
Halogene 104.
Halogene, ähnliches Verhalten 110.
Halogene, Giftwirkung 111.
Halogene, Gruppe der 100.
Halogensauerstoffverbindungen 123, 126.
Haloidsalze 104.
Hamburgergrün 408.
Hamburgerweiss 377.
Hamburgerblau 465.
Handelsblei 371.
Handelskupfer 394.
Handelswismuth 387.
Harn 49, 172.
Hartblei 190, 370, 272.
Hartglas 308.
Hartguss, sogenannter 453.
Hartlote 397.
— für Messing 397.
Härte des Wassers 82.
— Bestimmung 82.
— Einfluss beim Kochen u. s. w. 82.
Härtegrade 82.
Härtungskohle 452.
Hatchett's Braun 464.
Hauptprodukt 103.
Hefemehl 279.
Heissgussporzellan 310.
Heisswasserheizung 73.
Heizeffekt 218.
Heizung 217.
Heizung, Regeln 220.
Heizwerte 218—219.
Helium 94.
Heparprobe 151.
Hirschhornsalz 287.
Hochofengase 215.
— als Ammoniakquelle 155.
Hochofenprozess 451.
Hochofenschlacke 455.
Hochofenschlacken 295.
Höllenstein 419.
Holmium 344.
Homberg's Phosphor 300.
Hornsilber 415.
Humus 340.
— Eigenschaft 305.
Hyazinth 231.
Hydrargyllit 330.
Hydro-elektro-metallurgie 345.
Hydro-elektro-metallurgische Scheidung 393.
Hydromagnesit 320.
Hydrooxygenlicht 61.
Hydroxyde 45.
Hydroxylamin 159.
Holz 221.
Holzkohlen 202.
Holz, Wasserglasanstrich 261.
Hydratbildung 75.
Hydrazin 159.
Hydriumoxyd 85.
Hydroschweflige Säure 140.
— als Bleichmittel 140.
Hydrosole 412.
Hydrosulfide 135.
Hygroskopische Körper 79.
Hyperchlorate 126.
Hyperjodate 126.
Hypobromate 126.
Hypochlorite 124.
Hypophosphite 181.
Hyposulfite 153.
Hypothese 3.

I. und J.

Indikator 258.
Indirekte Reaktionen 19.
Indisches Licht 182.
Indium 368.
Infusorienerde 228, 230.
Iridium 471.
Isomere Körper 24.
Isomerie 24, 52.
Isomorphismus 78.
Jagdpulver 253.
Jauche, Konservierung 179.
Javell'sche Lauge 250.
Jod 108.
Jodammonium 285.
Jodate 126.
Jodblei 375.
Jodcalcium 300.
Jodflecken, Entfernung 109, 275.
Jodheptoxyd 126.
Jodide 109.
Jodkadmium 357.
Jodkalium 245.
Jodmonobromid 110.
Jodmonochlorid 110.
Jodnatrium 271
Jodpentabromid 110.
Jodpentoxyd 126.
Jodquecksilber, einfach 363.
Jodquecksilber, gelbes 363.
Jodsäure 126.
Jodschwefel 135.
Jodsilber 416.
Jodstärke 109.
Jodstickstoff 160.
Jodtinktur 109.
Jodtrichlorid 110.
Jodüre 109.
Jodwasserstoff 121.
Jonen 7, 21, 65.
Jonentheorie 7.

K.

(Siehe auch unter „C".)

Kälteerzeugung 75.
Kältemischungen 78.

Kältemischung mit Schwefelsäure 148.
Kainit 241, 318, 322.
Kaisergrün 408.
Kalialaun 333.
Kalidüngung 244.
Kalihydrat 242.
Kaliindustrie 241.
Kalilauge 242.
Kalipflanzen 256.
Kalisalze, Düngung 240.
Kaliwirkung 241.
Kalium 240.
— Bedeutung fürs Leben 240.
Kaliumbichromat 433.
Kaliumbikarbonat 259.
Kaliumbisulfat 251.
Kaliumbisulfit 251.
Kaliumbromat 249.
Kaliumbromid 245.
Kalium, bromsaures 249.
Kaliumchlorat 248.
— — Oxydationswirkung 249.
Kaliumchlorid 244.
Kalium, chlorsaures 248.
Kaliumchromat 433.
Kalium, chromsaures 433.
Kaliumcyanid 245.
Kaliumdichromat 433.
Kalium, dichromsaures 433.
— doppelchromsaures 433.
— doppelkohlensaures 259.
Kaliumfeldspat 335.
Kaliumferricyanid 466.
Kaliumferriferrocyanid 465.
Kaliumferrocyanid 464.
Kaliumferroferrocyanid 464, 465.
Kaliumfluorid 245.
Kaliumhydrosulfid 262.
Kaliumhydroxyd 242.
Kaliumhypochlorit 249.
Kaliumjodat 249.
Kaliumjodid 245.
Kalium, jodsaures 249.
Kaliumkarbonat 256.
— — primäres, saures 259.
Kalium, kieselsaures 260.
— kobalticyanwasserstoffsaures 447.
Kaliumkobaltocyanid 447.
Kalium, kohlensaures 256.
Kaliummetasulfit 252, 273.
Kaliummonosulfid 262.
Kaliumnatriumbichromat 434.
Kaliumnatriumkarbonat 257.
Kaliumnickelcyanür 445.
Kaliumnitrat 252.
Kaliumnitrit 255.
Kaliumoxyd 241.
Kaliumpermanganat 442.
Kaliumphosphate 255.
Kalium, phosphorsaures 255.
Kaliumplatinocyanid 471.
Kaliumplatinchlorid 469.
Kaliumplatinchlorür 470.
Kaliumpolysulfide 263.
Kaliumpyrosulfit 252.
Kaliumrhodanid 248.
Kalium, salpetersaures 252.
— salpetrigsaures 255.
— schwefelsaures 251.
— schwefligsaures 251.
— schwefligsaures saures 251.
— schwefelsaures saures 251.
Kaliumsalze, Giftwirkung 264.
Kaliumsiliciumfluorid 248.
Kaliumsilikat 260.
Kaliumsuboxyd 242.
Kaliumsulfat 251.
Kaliumsulfid 262.
Kaliumsulfit 251.
Kaliumsuperoxyd 242.
Kaliumverbindungen, Reaktionen 263.
Kalium, unterchlorigsaures 249.
— — Bleichen damit 250.
Kaliumwasserstoff 241.
Kaliwasserglas 260.
Kalk 291.
— bleisaurer 373.
— gebrannter 291.
— gelöschter 292.
— kohlensaurer 296.
— unterchlorigsaurer 301.
— unterphosphorigsaurer 305.
— wolframsaurer 434.
Kalkanstrich 293.
Kalkblau 408.
Kalkbrei 292.
Kalkbrennen 291.
Kalkhärte 82.
Kalkhydrat 292.
Kalklicht 51, 217.
Kalkmergel 294, 336.
Kalkmilch 292.
Kalköfen 291.
Kalkpflanzen 256.
Kalk, phosphorsaurer 303—305.
Kalksandziegel 342.
Kalkspat 296.
Kalkstein 296, 297.
Kalksteine 342.
Kalkverputz, Härten 261.
Kalkwasser 292.
Kalomel 362.
Kalorie 6.
Kalorimeter 219.
Kammersäure 143.
Kanonenbronze 398.
Kanonenmetall 401.
Kaolin 336.
Karbidkohlenstoff 452.
Karbon 197.
Karbon-Natron 221.
Karburation 206.
Karneol 230.
Kaseïnkitt 262.
Kasselergelb 375.
Kasselergrün 408.

Katalytische Prozesse 47.
Kathion 65.
Kathode 65.
Katzenaugen 231.
Kautschuk, bleihaltiger 379.
Keime in der Luft 98.
Kelp 108, 275.
Kermes 193.
Kesselstein 83.
Kesselsteinmittel 84.
Kessler'sche Fluate 230.
Ketten, geschlossene, galvan. 454.
Kiesel 227.
Kieselerde, amorphe 232.
Kieselfeuchtigkeit 262.
Kieselfluorkalium 248.
Kieselfluorwasserstoffsäure 229.
Kieselgalmei 349.
Kieselguhr 228, 230.
Kieselmanganerz 438.
Kieselpflanzen 256.
Kieselsäure 228, 230.
Kieselsäureanhydrid 230.
Kieselsäuregallerte 232.
Kieselzinkerz 349.
Kieserit 318, 322.
Klinker 340.
Kinetische Gastheorie 5.
Knallgas 61.
Knallgasexplosion 72.
Knallgas, Explosionswelle 205.
Knallgasgebläse 51.
Knallpulver 254.
Knallsilber 415.
Kitte mit Wasserglas 262
Kirschlorbeerwasser 226.
Kirschwasser 226
Knochen 171—172.
— gebrannte 172.
Knochenasche 172.
Knochenmehl 172.
Knochenkohle 202.
Knochenphosphate 303.
Knochen, Zersetzung durch Schwefelsäure 303.
Koks 203.
Kobalt 446.
Kobaltblau 448.
Kobaltbronze 398.
Kobaltchlorür 447.
Kobaltcyanür 447.
Kobaltfarben 448.
Kobaltgelb 448.
Kobaltgrün 448.
Kobalthydroxyd 448.
Kobaltikaliumnitrit 448.
Kobaltioxyd 448.
Kobaltnitrat 447.
Kobaltohydroxyd 447.
Kobaltonitrat 447.
Kobaltoxyd 448.
Kobaltoxydul, schwefelsaures 447.
— salpetersaures 447.
Kobaltosulfat 447.
Kobaltsilikate 448.
Kobaltsulfür 448.
Kochgeschirre 379.
Kochsalz als Genussmittel 270.
Kochsalz, chemisch reines 270.
Kochsalz, denaturiertes 270.
Kochsalz, Zersetzung 8.
Kochsalzsäure 112.
Königsblau 448.
Königsgelb 188.
Königswasser 167.
Körperfarben 377.
Kohäsion 3
Kohlenbildung 199.
Kohlendioxyd 207.
Kohlendioxydgeneratorgas 215.
Kohlendunst 214.
Kohlen, galvanische 203.
Kohlenoxychlorid 215.
Kohlenoxyd 213.
Kohlenoxydhaemoglobin 214.
Kohlen, Selbstentzündung 201.
Kohlen, Verwitterung 201.
Kohlen, Schwefelgehalt 201.
Kohlensäure 207.
Kohlensäure als Kohlenstoffquelle 208.
— Bestimmung in der Luft 99.
— flüssige 208.
Kohlensäureanhydrid 207.
Kohlensäurewasser 209.
Kohlenstaubfeuerung 221.
Kohlenstoff 195.
Kohlenstoff-Allotropien 196.
Kohlenstoff, amorpher 199, 202.
Kohlenstoffarten im Eisen 452.
Kohlenstoff, Bedeutung für das Leben 196.
Kohlenstoffcalcium 202.
Kohlenstoffdisulfid 222.
Kohlenstoff, freier, im Eisen 453.
— Gehalt des Eisens 453.
— Gruppe des 195.
— Kreislauf 211.
Kohlenstoffmonooxyd 213.
Kohlenstoffoxysulfid 223.
Kohlenstoffringe 197.
Kohlenstoff, Rolle 197.
Kohlenstoffsulfid 222.
Kohlenwasserstoffsäure 205.
Kohlenziegel 221.
Konglomerate 342.
Kongopapier 251.
Konservesalze 237.
Konservierung 99.
Konservierungsmittel für Holz 355.
Konstitutionswasser 76, 322.
Kontaktversilberung 420.
Konverter 457.
Koprolithen 172.
Korund 329.
Kräfte 5.
Krätze, Verarbeitung 372.
Krätzen, silberhaltige 421.

Krebsaugen 298.
Kreide 296, 297.
— schwarze 202.
Kreislauf des Lebens 99.
— des Stoffes 48.
Kremserweiss 377.
Krith 92.
Kritischer Druck 40, 41.
Kritische Temperatur 40.
Kryolith 33.
Kryolithglas 310.
Kryolithsoda 276.
Kryoskopische Methode 24.
Krystalle 78.
Krystallglas 307.
Krystallisation 78.
Krystallisationswärme 76.
Krystallisationswasser 322.
Krystallisierte Körper 7.
Krystallkarbonat 277.
Krystalloïde 77, 231.
Krystallsysteme 78.
Krystallwasser 75, 85.
Küchenpulver 279.
Küchensalz 271.
Kunsteis 70
Kunststein 342.
Kupfer 391.
— Ätzen 400.
— Anlauffarben 395.
— arseniksaures 408.
— Bearbeitung 400
— gewalzt 398.
Kupferätzmittel 248.
Kupferaluminiumlegierung 401.
Kupferamalgam 361.
Kupferarsenit 408.
Kupferasche 395.
Kupferbad, alkalisches 402.
— saures 406.
Kupferbestimmung, volumetrische 402.
Kupferbromid 403.
Kupferchlorid 403.
Kupferchlorür 401.
Kupfercyanid 402.
Kupfercyanür 402.
Kupfercyanürcyanid 402.
Kupferglanz 392.
Kupferguss 348.
Kupferhammerschlag 395.
Kupferhydroxyd 404.
Kupferindigo 409.
Kupferjodür 402.
Kupferkarbonate, basische 408.
Kupfer, kieselsaures 409.
— Löten 399.
— Reinigen 399.
— salpetersaures 409.
— schwarz färben 409.
— schwefelsaures 404.
— Schweissen 399.
Kupferkarbonat 408.
Kupferkies 392, 404.
Kupferlasur 392, 408.
Kupferlegierungen 396, 400.
Kupfermangan 438.
Kupfermünzen 398.
Kupfernickel 443.
Kupfernitrat 409.
Kupferoxyd 404.
Kupferoxydul 403.
Kupferphosphid 409.
Kupferpulver 395.
Kupferrhodanür 402.
Kupferrubinglas 310.
Kupferschiefer 392.
Kupferstahl 398.
Kupfersuboxyd 401.
Kupfersulfat 404.
Kupfersulfid 409.
Kupfersulfür 402.
Kupfervitriol 404.
Kupferwasserstoff 401.

L.

Lachgas 170.
Lagermetall 190, 372.
Lakmuspapier 45.
Lakmustinktur 45.
Lampenreflektoren, Legierung 399.
Landpflanzen, Aschen 241.
Langsame Verbrennung 46, 47, 48.
Lanthan 343.
Latente Wärme 7, 71.
Laugenstein 267.
Lava 294.
Leben, Kreislauf 99.
Lebendige Kraft 4, 5.
Lebensluft 33, 48.
Lebewesen, niedere, Töten mit Schwefelkohlenstoff 223.
Leblancprozess 275.
Labrador 231.
Leclanché-Element 285.
Lederappretur 282.
Legierungen (siehe auch bei den einzelnen Metallen) 238.
— mit Cadmium 357.
— silberähnliche 382.
Legierung für Kompositionsfeilen 398.
— für mathematisch-physikalische Instrumente 398.
— für Metallsärge 382.
— für Münzen 372.
— für Zapfenlager 398.
— silberähnliche 398.
— Wood'sche 357.
Legumin 82.
Lehm 336.
Lehmsteine 342.
Leicht-Metalle 239.
Leimformen 299.
Lepidolith 290.

Letternmetall 190.
Leuchtgasfabrikation 216.
Leuchtfarbe 306.
Leuchtgas 201, 217.
Licht 4.
Lichteinheit 217.
Lichtgas 216.
Lichtmessung 217.
Lichtpausverfahren 466.
Lichtquellen 215.
Liebig'scher Krug 278.
Lignit 201.
Lindenkohle 203.
Lithium und dessen Verbindungen 289.
Lithographie 297.
Lithographiestein, künstlicher 322.
Lithopone 315.
Löslichkeit der Körper 76.
Lösung, einfache, chemische 75.
Löten 285.
— des Bleis 371.
Lötpulver 458.
Lötrohr 49.
Lot zum Ausbessern von Metallguss 388.
— für Essgeschirre 382.
— für Kochgeschirre 382.
— für Orgelbauer 388.
— für Trinkgeschirre 382.
Luft 93.
— Bestandteile 94.
— Verunreinigungen 94, 98.
— Ausdehnung 96.
— Bedeutung für's Leben 97.
— Bedeutung und Einfluss auf das Leben 99.
Luftballon 61.
Luftdruck 95.
Luft, flüssige 96.
— Kohlensäurebestimmung 99.
Luftmörtel 293.
Luft, Ozongehalt 54.
— ozonisierte 55.
Luftprüfer von Wolpert 99.
— trockene 96.
— feuchte, als Oxydationsmittel 96.
Lüftung, natürliche 98.
Luft, Veränderung durch das Atmen 97, 98.
— Wasseraufnahmsfähigkeit, Tabelle 97.
— Wassergehalt 96.
— Wassergehalt, Bedeutung desselben für den Körper 97.
Luftwechsel 98.
Luft, Wirkung auf Wunden 100.
Lustgas 170.
Lustre 340.

M.

Maassanalyse 258.
Mäusegift 174.
Magnesia 320.
— gebrannte 319.
Magnesiacement 322, 342.
Magnesiakarbonate, basische 320.
Magnesiamixtur 178, 322.
Magnesiasteine 320.
Magnesiaziegel 320.
Magnesit 318, 320.
Magnesium 317.
Magnesium-Ammoniumchlorid 321.
Magnesiumfackeln 217, 318.
Magnesiumhydroxyd 319.
Magnesiumhypochlorit 321.
Magnesiumkarbonat 320.
Magnesiumlicht 217.
Magnesiumoxyd 319.
Magnesium, schwefelsaures 322.
Magnesiumsilikate 323.
Magnesiumsulfat 322.
Magnesiumsuperoxydhydrat 320.
Magnesiumphosphate 323.
Magneteisenerz 449.
Majolika 340.
Malachit 392, 408.
Malerfarben 377.
Mangan 438.
— kohlensaures 440.
— schwefelsaures 439.
Manganblende 438.
Manganborat 440.
Manganbronze 438.
Manganchlorür 439.
Mangandioxyd 441.
Manganglanz 438.
Manganheptoxyd 442.
Manganhydroxyd 439.
Manganhyperoxyd 441.
Manganichlorid 440.
Manganin 378.
Manganioxyd 440.
Manganioxydhydrat 440.
Mangankarbonat 440.
Mangankupfer 398.
Manganneusilber 398, 438.
Manganochlorid 439.
Manganosulfat 439.
Manganoxyd 440.
Manganoxydul 439.
Manganoxydulhydrat 439.
Manganoxyduloxyd 440.
Manganperoxyd 441.
Manganrotguss 438.
Mangansäure 442.
Manganspat 438.
Manganstahl 438.
Mangansulfür 440.
Mangansuperoxyd 441.
Mannheimer Gold 397.
Mariotte'sches Gesetz 93.
Marmor 296, 297.
— künstlicher 298.
Marmorcement 342.
Marmorkitt 297.
Marsh's Verfahren 183.

Maschinenbronze 398
Massen 3.
Materie 3.
Mattbrennen 400.
Mauern, feuchte 294.
Mauerfrass 252.
Mauersalpeter 161, 294.
Maximalgebiet 95, 97.
Mechanik 3.
Medaillenbronze 397, 398.
Meerschaum 318, 323.
Meerwasser 81.
Mennige 373.
Mensch, Elemente 14.
Messing 398, 400.
— gewöhnliches 398.
— Graubeizen 187.
— hämmerbares 400.
— japanesisches 398.
— rotes 398.
— schmiedbares 398.
— schwarzfärben 400.
— weisses 398.
Messingbad 402.
Messingblech 398.
Messingüberzug, galvanischer 355.
Metall, säurebeständiges 398.
Metalle 238.
— Ätzen 349.
— analytische Gruppen 346.
— Bruchfestigkeit 347.
— Druckfestigkeit 346.
— edle 346.
— Einlegen 349.
— Emaillieren 349.
— Färben, s. Metallfärbung.
— Festigkeit 346.
— galvanische Ätzung 349.
— galvanische Niederschläge 349.
— gegenseitige Verdrängung 239.
— Giessen 348.
— Hämmerbarkeit 347.
— Härte 346, 347.
— in feiner Verteilung 238.
— Legierungen 346.
— Löten 348.
— Mattieren 349.
— Oberflächenveredlung 348.
— Polieren 349.
— Schleifen 349.
— Schmelzen 348.
— Schmelzpunkt 347.
— Siedepunkt 347.
— Specifisches Gewicht 347.
— Struktur 346.
— Torsionsfestigkeit 347.
— unedle 346.
— Walzbarkeit 347.
— Ziehbarkeit 347.
— Zugfestigkeit 346.
Metallfärbung 420.
— chemische 349.
— galvanische 349, 373.
Metallfolien 379.
Metallin 398.
Metallkalke 44.
Metallkitt 398.
Metallochromie 373.
Metalloïde 31.
Metall-Pyrometer 336.
Metallsalze, Zersetzung durch den elektrischen Strom 238.
Metallsilikate 262.
Metallspiegel, Legierung 399.
Metallverwandlung 239.
Metallwaren, Anlaufen 134.
Mercurichlorid 364.
Mercurijodid 364.
Mercurinitrat 366.
Mercurioxyd 365.
Mercurisulfat 366.
Mercurisulfid 366.
Mercuronitrat 363.
Mercurosulfat 363.
Mercurosulfid 364.
Mergel 294, 336.
Metakieselsäure 231.
Metamerie 24.
Metantimonsäure 192.
Metaphosphate 179.
Metaphosphorsäure 179.
— polymere 181.
Metarsensäure 187.
Metazinnsäure 385.
Meteorwasser 79.
Methan 204.
Methylorange 259.
Milchglas 310.
Millons Reagens 363.
Minargent 398.
Mineralblau 465.
Mineralfarben 377.
— künstliche 377.
Mineralgelb 375.
Mineralphosphate 303.
Mineralwässer, bromhaltige 106.
— natürliche, künstliche 84.
Mineralweiss 315.
Minimalgebiet 95, 97.
Modifikationen 415.
Mörtel 293.
— Härtung 230.
— hydraulischer 294.
Moiré 381.
Mole 3.
Moleküle 3.
— elektrische Ladung 4.
Molekularkomplexe 3.
Molekulargewicht 20.
Molekularkräfte 3.
Molekulartheorie 3.
Molekularverbindungen 3, 24.
Molekularwärme 25.
Molybdän 435.
Molybdänglanz 435.
Molybdänsäureanhydrid 436.
Molybdänsaures Ammonium (Reagens) 178.

Molybdäntrioxyd 436.
Monazit 235, 343.
Monokarbonate 209.
Monothionsäure 152.
Moorwasser 68.
Münchener Grundwasser, reines, Zusammensetzung 80.
— verunreinigtes, Zusammensetzung 80.
Münchener Schwarz 442.
Münchener Weiss 356.
Münzabgussmetall 388.
Münzenpulver 361.
Multiple Proportionen 20.
Musivgold 386.
Mutterlauge 78, 106, 270.

N.

Nahrung, eisenhaltige 450.
— Elemente 14.
Narcassaphosphate 303.
Natrium 265.
Natriumalaun 334.
Natriumamalgam 361.
Natriumamid 160.
Natriumammoniumphosphat 281.
Natrium, antimonsaures 281.
Natriumarsenat 281.
Natrium, arsensaures 281.
Natriumbichromat 434.
Natriumbikarbonat 278.
Natriumbisulfat 272.
Natriumbisulfit 273.
Natriumborat 281.
Natrium, borsaures 281.
Natriumbromid 271.
Natriumchlorat 271.
Natriumchlorid 269.
Natrium, chlorsaures 271.
Natriumchromat 432.
Natriumdisulfit 273.
Natrium, doppelchromsaures 434.
— doppelkohlensaures 278.
— doppelschwefelsaures 272.
Natriumhydroxyd 267.
Natriumhydrosulfid 282.
Natriumhypochlorit 271.
Natriumjodid 271.
Natriumkarbonat 275.
Natrium, kieselsaures 282.
— kohlensaures 275.
— — primäres 278.
— — saures 278.
— — sekundäres 276.
Natriumnitrat 279.
Natriumnitrit 280.
Natriumoxyd 266.
Natriumperoxyd 269.
Natriumphosphate 280.
Natriumpyroantimoniat 281.
Natriumpyrophosphat 280.
Natriumpyrosulfit 273.
Natrium, salpetersaures 279.
Natrium, salpetrigsaures 280.
Natriumsalze, Reaktionen 283.
Natrium, schwefelsaures, neutrales, primäres, saures, sekundäres 272.
— doppeltschwefligsaures 273.
— schwefligsaures 273.
Natriumsilikat 282.
Natriumsulfat 272.
Natriumsulfid 282.
Natriumsulfit 273.
Natriumsulfoantimoniat 193.
Natriumsuperoxyd 268.
— Bleichen damit 269.
Natriumtetraborat 281.
Natriumthiosulfat 274.
Natrium, unterchlorigsaures 271.
— unterschwefligsaures 274.
Natronfeldspat 335.
Natronlauge 267.
— Gehaltstabelle 268.
Natronwasserglas 282.
Natürliches System der Elemente 25, 26.
Neapelgelb 378.
Neapelrot 337.
Nebel 65.
Nebenprodukte, Verwertung 103.
Nessler's Reagens 159, 365.
Neugrün 408.
Neusilber 398.
Neuweiss 315.
Newton's Metall 387.
Nichtmetalle 31.
— schwer schmelzbare und unschmelzbare 195.
Nichtmetallische Körper, Leitendmachen 199.
Nickel 443.
Nickelaluminium 444.
Nickelammoniumsulfat 445.
Nickelarsenkies 443.
Nickelbad 445.
Nickelbleiantimon 372.
Nickelchlorür 445.
Nickelcyanür 445.
Nickelglanz 443.
Nickelhydroxyd 445.
Nickelihydroxyd 446.
Nickelin 339.
Nickelkarbonyl 446.
Nickellegierungen 444.
Nickelmünzen, deutsche 398, 444.
Nickeloxyd 446.
Nickelsalz 445.
Nickel, schwefelsaures 445.
Nickelsulfat 445.
Nickelsulfür 445.
Niederschlag 119.
Niob und seine Verbindungen 195.
Nitrate 162.
Nitrite 169.
Nitrometer 255.
Nitrosulfonsäure 143.
Nitrosylchlorid 167.

Nitrosylsäure 171.
Nitrosylschwefelsäure 143.
Nitroylchlorid 167.
Normalkerze 219.
Normallauge 259.
Normalsäure 259.
Nutzwasser 81.

O.

Obstkonserven, Kupfergehalt 400.
Obstflecken, Entfernung 89.
Ocean, Elemente desselben 13, 14.
Occlusion 62.
Ocker 336, 337.
Ölbad 74.
Ölblau 409.
Ölbildendes Gas 207.
Ölfarbenanstriche alte, Entfernung 243.
Ölgrün 409.
Ofenkachel 339.
Olivin 323.
Opal 230.
Opalescenz 119
Opalglas 310.
Operment 188.
Oreïde 399.
Orthit 343.
Orthoarsensäure 187.
Orthokieselsäure 231.
Orthoklas 335.
Orthophosphorsäure 177.
Osmium 471.
Osmose 232.
Osmotischer Druck 24.
Ossa sepia 298.
Osteolithe 303.
Oxycellulose 89.
Oxydation 44.
Oxydationsstufen 45.
Oxyde 44.
— basische 45.
— indifferente 45.
— saure 45.
Oxydimerkuriammoniumjodid 159.
Oxygenpulver 269.
Ozon 51.
Ozonometer 54.
Ozonwasser 54.

P.

Palladium 472.
Palladiumwasserstoff 472.
Packfong 399.
Papin'scher Topf 74.
Paracyan 224.
Pariserblau 465.
Parisergelb 375.
Parisergrün 408.
Patina 395, 408.
Pattison's Bleiweiss 375.
— Prozess 370, 411.
Pechblende 436.
Perchlorate 126.
Peridot 232.
Periodisches System 25, 26.
Permanentgrün 431.
Permanentweiss 315.
Persulfocyansäure 227.
Petalith 290.
Pfeifenton 336.
Pflanzenatmung 33.
Pharaoschlangen 365.
Phenolphthaleïn 259.
Phlogiston 44.
Phosgengas 215.
Phosphate 178.
— als Düngmittel 172.
— in der Nahrung 172.
Phosphatpflanzen 256.
Phosphide 176.
Phosphite 180.
Phosphor 171.
— amorpher 175.
— gelber 173.
— roter 175.
— schwarzer 176.
— Aufbewahrung 174.
— Bedeutung 172.
Phosphorbronze 399.
Phosphorcalcium 177, 306.
Phosphordijodid 177.
Phosphorige Säure 180.
Phosphorit 303, 304.
Phosphoritmehl 304.
Phosphor, Kreislauf 172.
Phosphorkupfer 399, 409.
Phosphor, Modifikationen 175.
Phosphormolybdänsäure 436.
Phosphoroxychlorid 177.
Phosphorpentabromid 177.
Phosphorpentachlorid 177.
Phosphorpentoxyd 177.
Phosphorsäure 177.
— Konstitution 178.
— Kreislauf 305.
— technische 179.
— Zurückgehen der löslichen im Dünger 304.
Phosphorsalz 281.
Phosphortribromid 177.
Phosphortrichlorid 177.
Phosphortrihydrür 177.
Phosphortrijodid 177.
Phosphorwasserstoffe 177.
Phosphorwasserstoffgas 177.
Phosphorzinn 381, 382.
Photochemie 110, 416.
Photochemischer Prozess 211.
Photographie 416.
Photographien, Vergilben 418.
Photographische Rückstände 421.
Photometrie 217.
Physik 3.
Physikalische Teilung 3, 7.
Physikalische Vorgänge 7.

Piknometer 116.
Piktet's Flüssigkeit 75.
Pinchbeck 399.
Pinksalz 384.
Plastische Massen 355.
Platin 467.
Platinasbest 141.
Platinbad 470.
Platinbild 470.
Platinchlorid 469.
Platinchlorwasserstoffsäure 469.
Platincyanür 471.
Platincyanwasserstoffsäure 471.
Platindisulfid 470.
Platine für Kleiderknöpfe 399.
Platinerz 467.
Platindruck 470.
Platingefässe 468.
Platingeräte 468.
Platinhydroxyd 469.
Platinohydroxyd 469.
Platinlegierungen 469.
Platin-Metalle, leichte 472.
— schwere 471.
Platinmoor 468.
Platinotypie 470.
Platinsalmiak 467.
Platinschwamm 141, 467.
Platinspiegel 468.
Platinsulfid 470.
Pole, elektrische, Unterscheidung 407.
Poliergold 428.
Pollux 265.
Polsucherreagenspapier 407.
Polychromsäure 433
Polyhalit 322.
Polykieselsäuren 232.
Polymerie 24.
Polyphosphorsäuren 181.
Polysulfide 135.
Polythionsäuren 152.
Porphyr 342.
Porzellan 340.
Porzellanerde 336.
Porzellanmalerei, Fluss 340.
Pottasche 256.
— Anwendung zu Gebäcken 258.
— aus Pflanzenasche, Zusammensetzung 257.
— gereinigte 257.
— Natriumkarbonatgehalt, Bedeutung 257.
— rohe 257.
— Verunreinigungen 258.
— Wertbestimmung, Beispiel 259.
Präcipitat, weisser 364.
Präparate, anatomische Konservierung 355.
Presshartglas 308.
Prinz-Metall 399.
Protoplasma 212.
Puddelprozess 455.
Puzzolanerde 294.
Pyrit 449.
Pyroantimonsäure 192.
Pyroantimonsaures Kali 192.
— Natron 192.
Pyroarsensäure 187.
Pyroelektrometallurgie 345, 393.
Pyrolusit 438.
Pyrophore 46.
Pyrophosphate 180.
Pyrophosphorsäure 179.
Pyroschwefelsäure 151.

Q.

Quarz 230.
Quecksilber 359.
Quecksilberchlorid 364.
Quecksilberchlorür 362.
Quecksilbercyanid 365.
Quecksilberjodid, rotes 364.
Quecksilberjodür 363.
Quecksilberoxyd 365.
— salpetersaures 366.
— schwefelsaures 366.
Quecksilberoxydul 363.
— salpetersaures 363.
— schwefelsaures 363.
Quecksilber, Reinigung 359.
Quecksilberrhodanid 365.
Quecksilbersulfat 366.
Quecksilbersulfid 366.
Quellwasser 79.
Quèns-Metall 382.

R.

Rapiz-Verputz 299.
Rationelle Formeln 22.
Rattengift 174.
Rauchgase, Analyse 220.
— Zusammensetzung 220.
Rauchtopas 230.
Rauschgelb 188.
Rauschgold 400.
Rauschrot 188.
Reaktionen 119.
— reciproke 106.
Reaktionsfähigkeit, chemische und elektrische Leitungsfähigkeit 265.
Rebenschwarz 202.
Reduktion 44.
Regelation 70.
Regenerativfeuerungen 220.
Reibfläche für schwedische Zündhölzer 176.
Reichhardtit 322.
Reichsgesetze, siehe bei den einzelnen Metallen.
Reinigen von Kupfer 399.
Reissblei 198.
Respiration 49.
Retourschwefel 128.
Rhodan 229.
Rhodanammonium 286.

Rhodankalium 248.
Rhodanquecksilber 365.
Rhodansilber 419.
Rhodanwasserstoffsäure 227.
Rhodium 473.
Rhusma 188, 307.
Rinmanngrün 448.
Rieselfelder 80.
Rötel 336.
Roheisen 451.
— graues 452.
— weisses 452.
Rohschwefel 127.
Roseïn 326.
Rosenquarz 230.
Rose's Metall 387.
Rosetten 197.
Rossschwefel 128.
Rostbildung 453.
Rostflecken, Entfernung 383, 384.
Rostkitt, sogen. 458.
Rostschutzmittel 199.
Rotbleierz 429.
Roteisenerz 449.
Rot, englisches 462.
Rotgiltigerz 410.
— helles 410.
Rotglas 188.
Rotglut 51, 215.
Rotguss 398, 399, 400.
Rotkupfererz 403.
Rotspiesglanzerz 193.
Rotzinkerze 349.
Rubidium und dessen Verbindungen 265.
Rubin 329.
Rubinglas 311.
Rubinschwefel 188.
Russarten 202.
Ruthenium 473.
Rutil 234.

S.

Salmiak 284.
Salmiakgeist 155, 156.
— Gehaltstabelle 157.
Salpeterbildung 48, 161.
Salpetersäure 160.
— chlorfreie, chemisch reine, geklärte 163.
— Feuergefährlichkeit 164.
— Sauerstoffquelle 165.
— Gehaltstabelle 163.
— normale 163.
— rote 165.
— rauchende rote 165.
— — weisse 164.
— Stickstoffquelle für die Pflanzen 161.
— Struktur 162.
— Versand 164
— Zersetzungen 165.
Salpetersäureanhydrid 167.
Salpetrige Säure 168.
Salpetrige Säureanhydrid 168.
Salzbildner 104.
— Gruppe der 100.
Salzbildung 114, 243.
Salzburger Vitriol 404.
Salze 45.
— basische 244.
— der Ferrocyanwasserstoffsäure 465.
Salzgeist 112.
Salzlösungen, Verhältnisse beim Gefrieren 77.
Salzsäure 111.
— Gehaltstabelle 117.
— Handelssorten 115.
— Verdünnung, Berechnung 117.
Samarium 344.
Sand 230, 293.
Sandbad 74.
Sandsteine 342.
— Konservierung, Härtung 230.
Sandstein, künstlicher 342.
Sandstrahlgebläse 233.
Santorinerde 294.
Sassolin 235.
Säuerlinge 84.
Säureanhydride 45, 114.
Säurebeständiges Metall 399.
Säureballons, Handhabung 118.
Säure, Begriff 114.
Säurebronze 396, 399.
Säuren 45.
— freie, Reagens 251.
— starke, schwache 114.
Sauerstoff 32.
— atomistischer 50.
Sauerstoffbedürfnis 49.
Sauerstoff bei Bleichvorgängen 50.
— belichteter 50.
— Darstellung kontinuirliche 302.
— erwärmter 49.
— komprimierter 39.
Sauerstofffabrik, grösste 40.
Sauerstoff, feuchter 47.
— molekularer 50.
Sauerstoffübertragung, Wichtigkeit 48.
Sauerstoffüberträger 39, 47.
Sauerstoff, verdichteter 49.
Scandium 343.
Schawine 401.
Scheele'sches Grün 408
Scheelit 434.
Scheidewasser 162.
Schellaklösung, wässrige 282.
Scherbenkobalt 181.
Schmelzofen, elektrischer 173.
Schmelzpunkt 71.
Schmelztiegel, Passauer 199.
Schmelzwärme 71.
Schneeflocken 69.
Schnellfluss 255.
Schnelllote 381, 388.

Schiefergrau 338.
Schieferschwarz 202, 338.
Schieferweiss 376.
Schiesspulver 253.
Schimmelpilze 99.
Schlackensteine 342, 455.
Schlackenwolle 455.
Schlackenziegel 455.
Schlafräume, nötige Luftmenge 99.
Schlagende Wetter, Bildung u. s. w. 204–205.
Schlemmkreide 297.
Schlipp'sches Salz 193.
Schmelzen 7.
Schmelzglas 310.
Schmiedeeisen 451, 458
Schmiedeeisen, Schweissbarkeit 455.
Schminken 363.
Schmirgel 329.
Schönheitswasser 363.
Schönit 241, 322
Schriftgiessermetall 372.
Schrote 372.
Schrotfabrikation 182.
Schutzbrillen 311.
Schwarzpulver 254.
Schwefel 129.
— als Kitt u. s. w. 130.
Schwefelammonium 288.
— farbloses 288.
— gelbes 289.
Schwefel, amorpher, blauer, oktaëdrischer, monokliner, plastischer, schwarzer, rhombischer, prismatischer 129.
Schwefelantimon 192.
— braunes, amorphes 193.
— fünffach 193.
Schwefelarsen 188.
Schwefel, Aufbau 15.
Schwefelbalsam 128.
Schwefelbaryum 314.
Schwefelblei 379.
Schwefel, Bleichen 130.
Schwefelblumen 128.
Schwefelcadmium 358.
Schwefelcalcium 306.
Schwefeldioxyd 136.
Schwefeleisen 449, 462.
— zweifach 464.
Schwefelgold 427.
Schwefelheptoxyd 152.
Schwefelkalium, einfach 262.
Schwefelkobalt 448.
Schwefelkohlenstoff 222.
— als Desinfektionsmittel 223.
— Entzündlichkeit 223.
Schwefelkupfer 409.
Schwefelleber 263.
Schwefelmilch 128.
Schwefel, Modifikationen 129.
Schwefeln 130, 138.
Schwefelnatrium 282.
Schwefelnickel 443, 445.
Schwefel, präcipitierter 128, 130.
— regenerierter 128.
Schwefelquecksilber, einfaches 364.
Schwefelquellen 84.
Schwefelsäure 141 u. f.
Schwefelsäureanhydrid 141 u. f.
Schwefelsäure, Gefrieren 147.
— Gehaltstabelle 145.
Schwefelsäurehydrate 148
Schwefelsäure, rauchende 151.
Schwefeltrioxyd 141.
Schwefelsäure, Verdünnungstabelle 149.
— Versandt 144.
— wirtschaftlicher Wert 150.
Schwefelschnitten als Desinfektionsmittel 130, 138.
Schwefelsesquioxyd 152.
Schwefelwasserstoff 132.
— Einwirkung auf Metallsalze 134.
Schwefelwismuth 387, 390.
Schwefelzink 356.
Schwefelzinn 385.
Schweflige Säure 136.
— als Bleichmittel 138.
— als Desinfektionsmittel 138.
— Gehaltstabelle 137.
— Konstitution 140.
Schweinfurtergrün 408.
Schweisseisen 455.
— härtbar 456.
Schweissen 456.
— des Kupfers 339.
Schweisspulver 458.
Schweissstahl 455.
Schweizer's Reagens 404.
Schwermetalle 345.
Schwerspat 311, 315.
Seepflanzen-Asche 256.
Seewasser 68.
Seger'sche Brennkegel 336.
Seide, Gelbfärben 164.
Seifenstein 267.
Selbstreinigung der Flüsse 80.
Selbstentzündung 45, 46.
— der Kohlen 201.
Selen 131.
Selenate 153.
Selendioxyd 153.
Selenige Säure 153.
Selenige Säureanhydrid 153.
Selenite 153.
Selensäure 153.
Senkwage 115.
Serpentin 318, 323, 342.
Sicherheitslampen 43.
Sicherheitsverschluss durch leichtflüssige Legierungen 388.
Sickerlot 382.
Siderit 449.
Sieden 72.
Siedepunkt 6.
Siedverzug 72.
Siemens-Martin'sches Verfahren 457

Silber 410.
— allotropisches 412.
Silberamalgam 361.
Silberbad, galvanisches 418.
Silberbilder, Vergilben 274.
Silberchlorid 415.
Silberchromid 416.
Silbercyanid 418.
Silber, das Färben 420.
— echtes, Unterscheidung 413.
Silbererze, edle 410.
Silberflecken, Entfernung 419.
Silbergegenstände, angelaufene 414.
— des Handels 413
Silberhaltige Rückstände 420.
Silberjodid 416.
Silberlegierungen 413.
Silberlot, weiches 413.
Silbermünzen 413.
Silberne Löffel u. s. w., Anlaufen durch Speisen 134.
Silbernitrat 419.
Silberoxyd 415.
Silber, Oxydieren 412.
— oxydiertes 420.
Silberreduktion 160.
Silberrhodanid 419.
Silberrubinglas 310.
Silbersalpeter 419.
Silber, salpetersaures 419.
— Scheidung von Gold 414.
Silberschlaglot 413.
Silberspiegel 308.
Silbersuboxyd 415.
Silbersud 420.
Silbersulfat 420.
Silbersulfid 420.
Silbersuperoxyd 415.
Silber, Weisssieden 414.
— Wert desselben 412.
— Wertverhältnis zu Gold 412.
Silicium 227.
Siliciumbromid 228.
Siliciumbronze 399.
Siliciumchlorid 228.
Siliciumdioxyd 230.
Siliciumdisulfid 223.
Siliciumeisen 458.
Siliciumfluorid 228, 229.
Siliciumjodid 228.
Siliciumkarbid 233.
Silicium, Modifikationen 228.
Siliciumwasserstoff 228.
Silikatanstrichfarben 294.
Silikate 232.
Silikatisieren 261.
Silveroïd 399.
Similor 399.
Sinchu 398.
Sinter 83.
Sinterbildung 210.
Smalte 448.
Smaragd 231, 343.
Smaragdgrün 431.
Soda 275.
— Grädigkeit 277.
— Gehalt und Preis 277.
— kalzinierte, krystallisierte 275.
— kaustische, Grädigkeit 267.
Sodazeltchen 279.
Solnhofersteine 297.
Solvay Soda 276.
Sombrerit 172.
Sombrerophosphate 303.
Sonnenbronze 399.
Sonnenwärme, aufgespeicherte 221.
Soole 269.
Sorel's Cement 321.
Spaltpilze 99.
Spanischweiss 297.
Spannkraft 5.
Spannkräfte 33.
Spateisenstein 449.
Speckstein 323.
Speisekobalt 181, 446.
Spektralanalyse 263.
Spencemetall 458.
Specifisches Gewicht von Lösungen und Gehalt 77.
Specifische Wärme 24, 71.
Spiauter 349.
Spiegeleisen 453.
Spiegelfabrikation 308.
Spiegelglas 307.
Spiegelmetall 399.
Spiegelplatten 308.
Spiessglanz 189.
Spiessglanzasche 192.
Spiessglanzglas 193.
Spiessglanzkönig 189.
Spinell 318.
Spinelle 331.
Spodium 202.
Sprengpulver 253.
Stabeisen 456.
Stahl 451.
— Adouzieren 453.
— Anlassen 452, 458.
Stahlbronze 396, 399.
Stahl, Härten 452, 464.
Stahlhärtung 452.
Stahl, Tempern 453.
Stangenschwefel 128.
Stanniol 381.
Stannohydroxyd 383.
Stannosulfid 384.
Stassfurter Salzlager 241.
Statuenbronze 399.
Statuetten, Bronze 397.
Status nascens 50.
Staub der Gewerbebetriebe 98.
— in der Luft 98.
Steinbauten, Verwitterung 201.
Steingrau 338.
Steingut 340.
Steinkitt 322.
Steinkittpulver 319.
Steine, künstliche 261, 342.

Steine, natürliche 342.
Steinkohlen 200.
— verschiedene Arten 200.
Steinkohlenkoks 203.
Steinkohlenteer 201.
Steinkohlen, trockene Destillation 155
Steinmassen, künstliche 355.
Steinsalz 270
Steinzeug 340.
Stereochromie 261.
Sterilisieren 48.
Stickstoff 90.
— Assimilation, direkte 91.
Stickstoffbor 236.
Stickstoffdioxyd 169.
Stickstoffgruppe 89.
Stickstoff, Kreislauf 91.
Stickstoffoxyd 169.
Stickstoffoxyde 168.
Stickstoffoxydul, flüssiges 170.
Stickstoffpentoxyd 169.
Stickstoffperoxyd 169.
Stickstofftetroxyd 169.
Stickstofftrioxyd 168.
Stickstoff, Verarbeitung mit Hilfe der Bakterien 49.
Stickstoffwasserstoffsäure 160.
Stöchiometrie 20.
Stoff 3.
Stoffwechsel 212.
Strahlung 5.
Stromstärke, Einheit 375.
Strontian, s. Strontium.
Strontianit 316.
Strontium 316.
Strontiumchlorid 316.
Strontiumhydroxyd 316.
Strontiumkarbonat 316
Strontium, kohlensaures 316.
Strontiumnitrat 317.
Strontiumoxyd 316.
Strontium, salpetersaures 317.
— schwefelsaures 316.
Strontiumsulfat 316.
Strukturformeln 22.
Stuck 298.
Sublimat 364.
Sublimation 107.
Substanz 3.
Sulfate 151.
Sulfide 135, 151.
Sulfite 139.
Sulfocyan 227.
Sulfocyansäure 227.
Sulfocyanwasserstoffsäure 227.
Sulfokohlensäure 223.
Sulfosalze 263.
Sulfozinnsäure-Salze 385.
Superphosphate 303 - 305.
— gemischte 304.
Syenit 342
Sylvin 240, 241.
Synthese 17, 45.

T.

Tabelle zur Reduktion der Beaumé'schen Aräometergrade auf das specifische Gewicht 116.
Tafelsalz 271.
Talk 318, 323.
Talkerde 319.
Talkstein 323.
Talmigold 399.
Tantal und seine Verbindungen 195.
Tantalit 195.
Tellur 132.
Tellurate 153.
Tellurdioxyd 153.
Tellurige Säure 153.
Tellurige Säureanhydrid 153.
Tellurite 153.
Tellursäure 153.
Temperatur 4.
Temperkohle 452.
Tension des Wasserdampfes, Tabelle 93.
Terrakotten 339.
— künstliche 442.
Terra di Siena 337.
Tetraborsäure 237.
Tetracalciumphosphat 457.
Tetrachlorkohlenstoff 223.
Tetrachlormethan 223.
Tetrathionsäure 153.
Thallium 368.
Thalliumglas 369.
Thenard's Blau 448.
Theorie 3.
Thermochemie 18.
Thermometer 71.
Thioschwefelsäure 153.
Thiocyansäure 227.
Thomasmehl 172.
Thomasschlacke 172, 303, 304, 305, 457.
Thomas-Verfahren 457.
Thone 335.
Thonerde 329.
Thonerdehydrat 330.
Thonerde, kieselsaure 335.
Thonerdesulfat 331.
Thonerde, unterchlorigsaure 331.
Thone, technisch verwertete 337.
Thone, schmelzbare 336.
Thoneisenstein 449.
Thon, fetter 336.
— feuerfester 336.
Thongeschirre 339.
Thonmergel 336.
Thon, ockeriger 336.
Thon, primärer 335.
Thonröhren, engobierte 339.
Thonschiefer 342.
Thon, sekundärer 335.
Thonwaren 336, 338.
— poröse 338.
— dichte 338, 340.
Thorit 235, 343.

Thorium u. seine Verbindungen 235.
Thullium 344.
Thyrojodin 285.
Tinkal 235.
Tinte, chemische, für Wäsche 421.
Tinten, lithographische 297.
Tirolerweiss 297.
Tischklingelnbronze 397.
Titan und seine Verbindungen 234.
Titaneisen 234.
Titanstahl 234.
Titrieranalyse 258.
Töpferthon 336.
Töpferwaren, bleihaltige 233.
Tonfixierbäder 418.
Topas 231.
Torf 201.
— verschiedene Arten 201.
Torfmull 202.
Trachit 342.
Transpiration 49.
Tras 294.
Trennung 45.
Trennungen, chemische 119.
Trinkgefässe 309.
Trinkgeschirre 379.
Trinkwasser 81.
Triphan 290.
Triphyllin 290.
Trithionsäure 153.
Tuff 83.
Tungstein 434.
Turmalin 290.
Turnbull'sblau 466.
Turnergelb 375.
Trübung 119.
Tusche 202.

U.

Überbromsäure 126.
Überchlorsäure 125.
Überchromsäure 433.
Überfangglas 310.
Überjodsäure 126.
Übermangansäure 442.
Übermangansaures Kali 442.
Übersättigte Lösung 76.
Überschmelzung 76.
Überschwefelsäure 152.
Überzugsgalvanoplastik 406.
Uhrglockenbronze 397.
Ultramarin 338.
— gelbes 356.
— grünes 338.
Ultramine, rote 338.
— violette 338.
Umbra 336.
Umkrystallisieren 78.
Umsetzung von Salzen 20.
Ungesättigte Verbindungen 21.
Universalmetall 399.
Unterbromige Säure 126.
Unterchlorige Säure 123.
Unterchlorige Säure als Bleichmittel 124.
Unterchlorsäure 125.
Unterkühlung 70.
Unterphosphorige Säure 180.
Unterphosphorsäure 180.
Untersalpetersäure 169.
Untersalpetrige Säure 171.
Unterschweflige Säure 153.
Uran 436.
Uranerz 436.
Urangelb 437.
Uranhaltige Farben 438.
Urannitrat 437.
Uran, salpetersaures 438.
Uranylnitrat 437.
Urelement 25.
Urwelt, Atmosphäre 213.

V.

Valenz 21.
Vanadbronze 194.
Vanadin und seine Verbindungen 194.
Vanadinbleierz 194.
Vanadinschwarz 194.
Varek 108, 275.
Varentrappisches Bleichsalz 355.
Venetianerweiss 377.
Ventilation 49.
— künstliche 99.
Verbindung 45.
Verblendsteine 339.
Verbrennung 41.
— langsame 212.
Verbrennungen mit anorganischen Säuren 144.
Verbrennungstemperatur 43.
Verbrennungswärme, Umsetzung in Arbeit 43.
Verderben der Nahrungsmittel 99.
— von Nahrungsmitteln u. s. w. 48.
Verdunstung 6, 73.
Verfahren von Weldon 441.
Vergolderbronze 397.
Vergoldermessingblech 399.
Vergoldung 428.
— des Glases 429.
— galvanische 428.
— von Glas 428.
— von Porzellan 422, 428.
— Unterscheidung von echtem Gold 426.
Verkobalten 447.
Vernickelung, galvanische 445.
Verquicken von Zink 363.
Verseifung 243.
Versilberung 420.
— galvanische 418, 420.
— kalte 420.
— leichte Erkennung 414.
Vertrocknung 200.
Verwesung 48, 184.

Verwittern 75.
Verwitterung der Kohlen 201.
Verzinktes Eisen 454, 455.
Verzinnen von Metallen 386.
Verzinntes Eisen 454, 455.
Viehsalz 270.
Vitriolbleierz 369.
Vitriol, Nordhäuser 151.
Vivianit 462.
Volt 375.
Volumen und specifisches Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, Tabelle 69.
Volumeter 115.
Volumgewichte der Gase 20.
Vulkanisieren 222.

W.

Wärme 4.
Wärmeentwicklung beim Lösen von Chlorwasserstoff in Wasser 113.
Wärmeflaschen 76.
Wärmekapacität 71.
Wärmemischungen 78.
Wärmequellen 217.
Wärmeverluste 219.
Walkerde 336.
Waren, galvanisch versilberte 414.
Waschflaschen 36.
Wasser 63.
Wasser als Oxydationsmittel 65.
Wasserbad 74.
Wasser, Bedeutung im Naturhaushalte 65.
— Beschaffenheit für verschiedene industrielle Verwendungen 84.
— Bestimmung 85.
Wasserblei 198.
Wasserdampf 69, 72.
— Tensionstabelle 93.
Wasser der Dolomitformation, Zusammensetzung 80.
— der Granitformation, Zusammensetzung 80.
— destilliertes 66 u. f.
Wasserdichtmachen von Stoffen 334.
Wasserfiltration 80.
Wassergas 59, 215.
Wassergehalt der Luft, Bestimmung 96.
Wassergeneratorgas 59, 215.
Wasserglas 260, 282.
Wasserglasanstriche 261.
Wasserglas als Bindemittel 261.
— als Kitt und Klebemittel 262.
Wasserglasmalerei 261.
Wasserglasseife 261.
Wasser in bleiernen Leitungsröhren 81.
Wassermörtel 294.
Wasser, Münchener Leitungswasser 82.
Wasser, Reinigung von Mikroorganismen 81.
Wasser, Reinigung zum Speisen von Dampfkesseln 83.
Wasserstoff 31, 55.
Wasserstoffgasfeuerung 221.
Wasserstoffhyperoxyd 85.
Wasserstoffhypersulfid 135.
Wasserstoffkalium 56
Wasserstoffperoxyd 85.
Wasserstoffsalze 62.
Wasserstoffsuperoxyd 85.
— Bleichen damit 88.
— als Desinfektionsmittel 89.
— im Naturhaushalte 89.
— Versandt 89.
Wassertropfen 65.
Wasserverdunstung 74.
Wasserversorgung 82.
Wasserzersetzung, elektrolytische 65.
Wechselwirtschaft 305, 341.
Weichlote 381.
Weichloten, Gelbfärben 382.
Weinflecken, Entfernung 89.
Weinsteinpräparat 273.
Weissblech 381.
Weissbleierz 369.
Weissfeuer 192, 254.
Weissglut 51, 215.
Weissguss für Zapfenlager 382.
Weisslote 381.
Weissmessing 400.
Weissmetall 382.
Weissspiessglanzerz 189.
Weldonschlamm 441.
Weldon's Verfahren 103.
Wertigkeit 21.
Westphal'sche Wage 116.
Wetter 95.
Wickersheimer'sche Flüssigkeit 186.
Widerstand, galvanischer 375.
Wienergrün 408.
Wiener Kalk 292.
Wienerweiss 297.
Wilson'sche Bleichflüssigkeit 331.
Wind 95.
Wismuth 387.
— basisch-salpetersaures 390.
Wismuthbronze 399.
Wismuthchlorid 389.
Wismutherz 387.
Wismuthglanz 387.
Wismuthhydroxyd 389.
Wismuthjodid 389.
Wismuthlegierungen, leichtflüssige 387.
Wismuthlot 382
Wismuthnitrat 389.
Wismuthocker 387.
Wismuthoxychlorid 389.
Wismuthoxyd 388.
Wismuthoxydul 388.
Wismuthsäure 390.

Wismuthsulfid 390.
Witherit 311, 314.
Wohnräume, nötige Luftmengen 99.
Wolfram 434.
Wolframit 434.
Wolframsäure 435.
Wolframsäureanhydrid 435.
Wolframstahl 453, 458.
Wolken 65.
Wolkenbildung 97.
Wollastonit 232, 307.
Wolle, gelb färben 164.
Wolle, karbonisieren 322.
Wood-Metall 388.
Wood'sche Legierung 357.

X.

Xylolith 342.

Y.

Ytterbium 344.
Yttrium 343.

Z.

Zahncemente 179, 354.
Zahnplomben 179, 357, 361.
Zahnpulver 297.
Zaponlack 414.
Zelle 212
Zersetzungswärme 19.
Ziegel 338.
Ziegelthon 336.
Zink 349.
— Ätzen 352.
— Amalgamieren 352.
Zinkasche 350.
Zinkate 354.
Zinkblech 352.
Zinkblende 349.
Zinkblumen 354.
Zinkchlorid 354.
Zinkchromat 356.
Zink, chromsaures 356.
Zinkcyanid 355.
Zink des Handels 350.
Zinkentsilberung 370, 411.
Zink für Zinkguss 353.
Zink, gebeizt 352.
Zinkgelb 356.
Zinkgrün 356.
Zinkguss 352.
Zinkhydroxyd 354.
Zinkhypochlorit 355.
Zinkkarbonat 354.
Zink, kieselsaures 356.
— kohlensaures 354.
Zinklegierungen 353.
Zink, Metallüberzüge 351.
Zinknickel 353.
Zinkolith 315.
Zinkoxyd 353.
Zink, Reichsgesetz 353.
— Schmelzen 350.
Zink, schwarz färben 352.
— schwefelsaures 355.
Zinksilicium 228.
Zinksilikat 356.
Zinkspat 349.
Zinkstaub 351.
Zinksulfat 355.
Zinksulfid 356.
Zink, Verhalten in Verbindung mit elektronegativen Metallen 353.
— verkupfert 351.
Zinkweiss 350, 353.
Zink, Zeichnungen darauf 352.
Zinn 380, 382.
Zinnamalgam 361.
Zinnasche 380.
Zinnblech, geflammtes 381.
Zinnbleilegierungen 382.
Zinnbleilegierung, Tabelle 382.
Zinnbutter 384
Zinnchloridwasserstoffsäure 384.
Zinnchlorür 383.
Zinndichlorid 383.
Zinndioxyd 385.
Zinndisulfid 385.
Zinnfolie 381.
Zinngiesserlot 382.
Zinnhaltige Farben 386.
Zinnkies 380.
Zinnkomposition 385.
Zinnkrätze 380.
Zinnlote 381.
Zinnlegierungen 381.
— Bleigehalt 382.
— specifisches Gewicht 382.
Zinnmonooxyd 383.
Zinnniederschlag 381.
Zinnober 359, 367.
Zinnoberimitation 378.
Zinnobersalz 378.
Zinnoxyd 385.
Zinnoxydul 383.
Zinnoxydulhydrat 383.
Zinnpulver 381.
Zinnsäure 385.
Zinnsäureanhydrat 385.
Zinnsalz 383.
— Beizmittel 384.
Zinnstein 380.
Zinnsulfür 384.
Zinntetrachlorid 384.
Zirkon 234
Zirkonerde, Wirkung auf das Licht 234.
Zirkonium und seine Verbindungen 234.
Zirkonlicht 51, 217.
Zündhölzer, verschiedene Arten 175—176.
Zündmasse für schwedische Zündhölzer 176.
Zugverhältnisse 219.

Druck der Nationalen Verlagsanstalt Regensburg.

Nationale Verlagsanstalt (früher G. J. Manz) Regensburg.

Fr. Lorinser,

Das Buch der Natur.

Entwurf einer kosmologischen Theodicee.

7 Grossoktavbände. Preis statt M. 65.40 nur **M. 18.—**.

Dieselben einzeln:

1. Band: **Astronomie in Beziehung zur Theodicee.** Mit einer allgemeinen Einleitung über das Verhältnis der Naturwissenschaften zur Theologie. (M. 5.—) M. 2.—
2. Band: **Geologie und Paläontologie in Beziehung zur Theodicee.** (M. 8.40) M. 3.—
3. Band: **Geographie und Meteorologie in Beziehung zur Theodicee.** (M. 10.—) M. 4.—
4. Band: **Botanik in Beziehung zur Theodicee.** (M. 10.—) M. 4.—
5. Band: **Zoologie in Beziehung zur Theodicee.** (M. 12.—) M. 4.—
6. Band: **Mineralogie und Chemie in Beziehung zur Theodicee.** (M. 10.—) M. 4.—
7. Band: **Physik in Beziehung zur Theodicee.** (M. 10.—) M. 4.—

Die „Schlesische Volkszeitung“ sagt: „Wenn dieses Werk für höhere katholische Bildungsanstalten angeschafft würde, so könnte es als eine kleine, aber zuverlässige Encyklopädie der Naturwissenschaft einen beträchtlichen Nutzen stiften und zugleich — oft so grausam vernachlässigte — Seiten des Gemütes zu friedlicher Harmonie bewegen.“

W. Herchenbach,

Illustrierte Naturgeschichte der drei Reiche.

Für das Volk und die reifere Jugend bearbeitet.

Vollständig in 2 Bänden. gr. 8.

1. Band: **Tierreich** umfasst 646 Seiten und enthält 772 Abbildungen.
2. Band: **Pflanzen- und Mineralreich** umfasst 496 Seiten und enthält 678 Abbildungen.

Preis **M. 10.80.**

Eine reich illustrierte, nach christlichen Grundsätzen geschriebene Naturgeschichte, welche den allweisen Schöpfer zum Anfang und zum Ende hat, dabei so leicht verständlich, interessant und unterhaltend, dass sie vor ähnlichen Werken unbedingt den Vorzug verdient und als „beste Naturgeschichte“ mittleren Umfangs bezeichnet werden kann.

Raab Botanik,

mit besonderer Berücksichtigung der Flora Bayerns.

Neue, illustrierte Ausgabe, geb. in Halbleinen. VIII u. 274 S. gr. 8. Preis statt M. 2.— nur **M. 1.—**.

Für Schüler, wie für den Privatgebrauch ein nicht zu unterschätzendes Hilfsbuch.

Nationale Verlagsanstalt (früher G. J. Manz) Regensburg.

G. Forsteneichners

Naturbilder.

2. Auflage.

Umgearbeitet von Otto von Schaching.

Mit Porträt des Verfassers und Zeichnungen.

Preis brosch. M. 3.20, elegant gebunden M. 4.—.

Das ganze Buch verrät ein so kindlich-frommes, tiefreligiöses Gemüt neben einem begeisterten Erfassen und einer idealen Darstellung des Naturlebens, dass es ein wahres Meisterwerk der sinnigen Naturbetrachtung genannt werden muss. — Weil das Buch — namentlich in seinem I. Teile — schon bedeutende Naturkenntnisse voraussetzt, kann es nur von geweckten Schülern der Oberklasse der Volksschule mit Nutzen gelesen werden. Besser noch würden sich die Naturbilder eignen für Schüler höherer Lehranstalten.

Auch dem Lehrer würde das Buch vortreffliche Dienste erweisen zur Belebung des naturgeschichtlichen Unterrichtes.

Westdeutsche Lehrerzeitung. Köln.

Wenn man nach Büchern frägt, von denen man in aller Wahrheit behaupten darf, sie sollten in keiner gebildeten Familie fehlen, so dürfen die „Naturbilder“ von Forsteneichner in erster Reihe genannt werden. Forsteneichner war vermöge seiner Gemütsanlage wie wenige dazu geschaffen, mit der Feder die ewigen Schönheiten der Natur zu malen. Kaum wird je die Farbenpracht übertroffen werden, mit der er einen Sonnenuntergang in den Alpen malt, oder die Gänge des Laubwaldes und das bunte Farbenspiel in demselben beschreibt, kaum hat irgend ein Schriftsteller der neueren Zeit in der Anschauung der Naturschönheiten ein so bezaubernd kindliches und tief religiöses Gemüt neben einer so idealen Darstellung und begeistertem Erfassen der Naturformen zur Schau getragen, wie Forsteneichner. Mit Rücksicht auf den auch an den humanistischen Anstalten obligatorisch gewordenen naturwissenschaftlichen Unterricht glauben wir die „Naturbilder“ als eine zur Förderung desselben ungemein geeignete Lektüre nicht genug empfehlen zu können. Aber auch für jede Volks- und Jugendbibliothek wird dieses Buch eine wahrhaft nützliche und schöne Bereicherung bedeuten. **Deutscher Hausschatz. Regensburg.**

Nationale Verlagsanstalt (früher G. J. Manz) Regensburg.

Cäsar Cantu's

Allgemeine Weltgeschichte.

Nach der 7. Origin[a]lausg. für d. kath. Deutschland bearb. von Dr. J. A. M. Brühl u. Dr. J. Fehr. 17 Bde. in 24 Teilen. gr. 8. (M. 187.25) M. 60.—

Elegant gebunden statt M. 230.— nur M. 100.—

Einzeln:

1—4. Band. **Allgemeine Geschichte des Altertums.** (M. 25.—) 12.50.

5—8. Band. **Allgemeine Geschichte d. Mittelalters.** (M. 37.—) 18.50.

9—13. Band. **Allgemeine Geschichte d. neueren Zeit.** (M. 38.25) 19.15.

14—17. Band. **Allgemeine Geschichte des 19. Jahrh.** (M. 87.—) 43.50.

„Wer eine umfassende allgemeine Weltgeschichte lesen will und sich bisher auf die Werke von Becker und Schlosser angewiesen sah, der kann sich nunmehr das wahrhaft treffliche Werk eines katholischen Geschichtschreibers aneignen, das an Gründlichkeit den genannten Büchern gleichkommt, an kunstvoller, lebendiger und schöner Darstellung sie zweifelsohne übertrifft. Wir meinen Cesare Cantu's allgemeine Weltgeschichte, ein Werk, das in Italien trotz seines bedeutenden Umfanges bereits in 12,000 Exemplaren verbreitet wurde und nunmehr durch die fliessende und wohlgelungene Uebertragung Brühl's auch unserer deutschen Litteratur angeeignet ist."

Deutsche Volkshalle.

„Das Mittelalter hat Cantu in vier Bänden abgehandelt. Dank dem italienischen und dem deutschen Historiker bleibt keine der grossartigen mittelalterlichen Erscheinungen unberührt, und besonders ist es hier wieder die Geschichte der Kirche, der Wissenschaft, der Kunst, der Sitten, welche in den ergreifendsten und farbenreichsten Schilderungen den Leser fesselt. Sie verdient unstreitig den Vorzug vor allen übrigen Litteraturerscheinungen dieser Art, da keine wie sie den Einfluss der katholischen Kirche auf Sitte und Kultur, auf Kunst, Litteratur und Recht der verschiedenen Völker so wahr und umfassend gewürdigt und dargestellt hat."

Augsburger Postzeitung.

„Das grösste Interesse gewährt dem Leser ohne Zweifel der „Rückblick", welcher mit voller Beherrschung des Stoffes in geistreicher Weise die gewaltigen Gegensätze des 16. Jahrhunderts einander gegenüberstellt, das Wogen des Kampfes der alten mit der neuen Zeit zeichnet, und die Welt erregenden und Thaten gebärenden Ideen und Principien hervorhebt. Diese Umschau ist für unsere Zeit um so interessanter, da nun manches, was damals gesäet wurde und im Keime lag, zur Blüte oder Reife kömmt, da sich die gewaltigsten Bestrebungen dieses Jahrhunderts im Kampfe gegen das Papsttum, in dem Streben, die Kirche dem Staate unterzuordnen, in dem Drängen nach Freiheit des Urteils und der Gewissen heutzutage noch mächtiger wiederholen und endlich da die modernen Principien der Politik, die so bequeme Logik der Thatsachen, zu jener Zeit ihre Grundlage erhielt."

Wiener kathol. Litteraturzeitung.

9

Kruis

Bayerische StaatsBibliothek

Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Lehrbuch der Chemie

Bd.: 1

1897

Chem. 50 g-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11804241-9